



Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique

Patricia Hee

► To cite this version:

Patricia Hee. Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique. Matériaux. Université de Bordeaux; Université Laval (Québec, Canada), 2014. Français. NNT : 2014BORD0243 . tel-01280778

HAL Id: tel-01280778

<https://theses.hal.science/tel-01280778>

Submitted on 1 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ET DE L'UNIVERSITÉ LAVAL

ÉCOLE DOCTORALE Université de Bordeaux

ÉCOLE DOCTORALE DU DÉPARTEMENT DE CHIMIE Université LAVAL

SPÉCIALITÉ CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE

Par Patricia HEE

**Exploration de nouvelles générations de verres de gallates
pour la photonique.**

Sous la direction de Evelyne FARGIN, de Younès MESSADDEQ
et de Thierry CARDINAL

Soutenue le 04 Décembre 2014

Membres du jury :

Mme RICHARDSON, Kathleen	Professeur University of Central Florida / CREOL
Mme COLAS, Maggy	Chargé de recherche SPCTS
Mme FARGIN, Evelyne	Professeur ICMCB
M. MESSADDEQ, Younès	Professeur COPL
M. CARDINAL, Thierry	Directeur de recherche ICMCB
M. VALLEE, Réal	Directeur du COPL

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Titre : Exploration de nouvelles générations de verres de gallates pour la photonique.

Résumé :

La demande de compositions de verres adaptées pour des applications optiques dans le domaine spectral du proche infrarouge est en continuelle augmentation. Les verres à base d'oxyde de gallium constituent de bons candidats car ils permettent de combiner de bonnes stabilités thermiques et de fortes polarisabilités et hyperpolarisabilités. Cet oxyde présente également une faible énergie de phonon, ce qui présente un intérêt lorsqu'il est associé à d'autres oxydes lourds pour obtenir une large fenêtre de transparence jusqu'à 6 μm dans l'infrarouge.

L'étude présentée dans ce manuscrit regroupe les résultats expérimentaux autour de deux systèmes vitreux : $x \text{ Ga}_2\text{O}_3 - (1-x) \text{ NaPO}_3$ avec x compris entre 0 et 30 mol% et $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$.

L'étude de l'introduction d'oxyde de gallium dans le métaphosphate de sodium a permis d'établir des corrélations entre la composition, la structure et les propriétés du verre résultant. La matrice vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ permet également la formation de guides d'ondes par irradiation laser, ainsi que la formation de nanoréseaux.

Dans les systèmes germanogallates de composition $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$, la recherche par un plan d'expérience de compositions adaptées à la fabrication de fibres optiques avec un large domaine de transparence dans l'infrarouge a été entreprise. Les transmissions obtenues dans le proche infrarouge atteignent une longueur d'onde de coupure proche de 6 μm et une susceptibilité d'ordre trois cinq fois plus élevée que celle de la silice. Des fibres mono-indice de composition $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$ ont ainsi été obtenues.

Mots clés : Verre, Gallium, Infrarouge, Fibres, Structure

Title : Exploration of new generation of gallate glasses for photonic's application.

Abstract :

The demand of glass compositions suitable for optical applications in the near infrared spectral region is in continuous increase. Glasses based on gallium oxide are good candidates since they can combine good thermal stability and high polarizability and hyperpolarizability. This oxide also has a low-phonon energy which is of interest when combined with other oxides to expand the transparency window up to 6 μm in the infrared.

The study presented in this manuscript includes experimental results on two glassy systems: $x \text{ Ga}_2\text{O}_3 - (1-x) \text{ NaPO}_3$ with x between 0 and 30 mol% and $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$.

The study of the gallium oxide's introduction in sodium metaphosphate allowed establishing the correlation between composition, structure and properties of the resulting glasses. Such glassy matrix allows the formation of waveguides by laser irradiation, and the formation of nanogratings.

In germanogallates systems $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$, the search for compositions adapted to the manufacturing of optical fibers has been conducted thanks to a design of experience approach. The near infrared transmissions obtained attain a cutoff wavelength close to 6 microns and a third order susceptibility five times higher than that of silica. Mono-indices fibers with the composition $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$ were obtained.

Keywords : Glasses, Gallium, Infrared, Fiber, Structure

Unité de recherche

[ICMCB, UPR9048, 87 Avenue du Docteur Schweitzer 33608 PESSAC]

Remerciements

Cette étude doctorale a été réalisée en collaboration avec plusieurs laboratoires partenaires, et je souhaite donc remercier le directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Monsieur Mario Maglione et le directeur du Centre d'Optique Photonique et Laser de Québec, Monsieur Réal Vallée, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux Docteurs Kathleen Richardson du CREOL à the University of Florida, et Maggy Colas du SPCTS à l'Université de Limoges; pour avoir évalué ce travail.

Je souhaite aussi remercier profondément mes trois encadrants de thèse, le Professeur Evelyne Fargin, le Professeur Younès Messaddeq et le Docteur Thierry Cardinal. Un énorme merci à ces trois personnes qui ont su me diriger pendant ces trois années de doctorat. Merci pour votre disponibilité, votre enthousiasme et votre soutien infaillible.

J'aimerais ensuite remercier ces personnes spéciales qui ont fait de cette thèse un plaisir au jour le jour. Tout d'abord le groupe de recherche de M. Messaddeq du COPL. Un grand merci à tous, (Mohammed El Amraoui, Maxime Rioux, Mathieu Boivin...). Et plus particulièrement un grand merci à Steeve Morency, pour son expertise sur le fibrage des verres et un énorme merci à Yannick Ledemi, pour tout le soutien, les conseils et l'aide apporté au quotidien sans compter de son temps. J'aimerais aussi remercier toutes les personnes du groupe de recherche de l'ICMCB avec Kévin Bourhis, Alex Fargues, Sébastien Thomas, Lucile Cornu, Tea Skopak, Sylvain Danto ou encore Yannick Petit. Un remerciement tout spécial à Marie Vangheluwe, coéquipière de cotutelle, dont le soutien, les heures passées dans le noir en salle de spectroscopies Raman, les sorties au pub ou sportive auront embelli cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à l'équipe de l'ISM avec le groupe Spectroscopie, dont en particulier Marc Dussauze. De la même façon, je remercie le département de chimie de l'Université de Winnipeg à Manitoba, avec Scott Kroeker et Randi Christensen pour leur expertise sur la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Je souhaite exprimer ma gratitude à toutes les autres personnes des laboratoires, mais aussi à ceux que j'ai pu ennuyer pour des questions administratives (Mme Malburet, Mme Bernier, Mme Ritcey, M Boudreau ...).

Un immense merci à ma famille, mes amis (Cyrille). Merci pour leur soutien quotidien, leur enthousiasme et leur amitié.

Résumé

La demande de compositions de verres adaptées pour des applications optiques dans le domaine spectral du proche infrarouge est en continuelle augmentation. Les verres à base d'oxyde de gallium constituent de bons candidats car ils permettent de combiner de bonnes stabilités thermiques et de fortes polarisabilités et hyperpolarisabilités. Cet oxyde présente également une faible énergie de phonon, ce qui présente un intérêt lorsqu'il est associé à d'autres oxydes lourds pour obtenir une large fenêtre de transparence jusqu'à $6\mu\text{m}$ dans l'infrarouge.

L'étude présentée dans ce manuscrit regroupe les résultats expérimentaux autour de deux systèmes vitreux : $x \text{ Ga}_2\text{O}_3 - (1-x) \text{ NaPO}_3$ avec x compris entre 0 et 30 mol% et $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$.

L'étude de l'introduction d'oxyde de gallium dans le métaphosphate de sodium a permis d'établir des corrélations entre la composition, la structure et les propriétés du verre résultant. Pour les plus faibles concentrations ($< 15\% \text{ Ga}_2\text{O}_3$), le gallium entre dans le réseau vitreux en sites octaédriques et augmente la dimensionnalité du réseau. Une fois ces sites de coordination saturés, l'excès de gallium remplace les phosphores dans les chaînes, adoptant une géométrie de coordination 4. Pour les fortes concentrations en oxyde de gallium ($> 22\% \text{ Ga}_2\text{O}_3$), des liaisons Ga-O-Ga se forment, signalant la fin de la région de formation de verre. L'évolution des températures de transition vitreuse ainsi que la réponse optique non-linéaire d'ordre trois suivent particulièrement cette évolution. La matrice vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ permet également la formation de guides d'ondes par irradiation laser, ainsi que la formation de nanoréseaux.

Dans les systèmes germanogallates de composition $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$, la recherche par un plan d'expérience de compositions adaptées à la fabrication de fibres optiques avec un large domaine de transparence dans l'infrarouge a été entreprise. Les transmissions obtenues dans le proche infrarouge atteignent une longueur d'onde de coupure proche de $6\mu\text{m}$ et une susceptibilité d'ordre trois cinq fois plus élevée que celle de la silice. Ces verres ont aussi une stabilité thermique suffisamment importante pour pouvoir procéder à la fabrication de fibres optiques. Des fibres mono-indice de composition $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$ ont ainsi été obtenues. Ces résultats très prometteurs permettent d'envisager l'utilisation de ce type de matériaux pour des applications en optique guidée dans l'infrarouge.

Abstract

The demand of glass compositions suitable for optical applications in the near infrared spectral region is in continuous increase. Glasses based on gallium oxide are good candidates since they can combine good thermal stability and high polarizability and hyperpolarizability. This oxide also has a low-phonon energy which is of interest when combined with other oxides to expand the transparency window up to 6 μm in the infrared.

The study presented in this manuscript includes experimental results on two glassy systems: $x \text{ Ga}_2\text{O}_3 - (1-x) \text{ NaPO}_3$ with x between 0 and 30 mol% and $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$.

The study of the gallium oxide's introduction in sodium metaphosphate allowed establishing the correlation between composition, structure and properties of the resulting glasses. For lower concentrations ($<15\% \text{ Ga}_2\text{O}_3$), gallium ions enter into octahedral sites and increases the dimensionality of the network. Once these coordination sites are saturated, the excess of gallium replaces the phosphorus in chains adopting a tetrahedral coordination. For higher concentrations of gallium oxide ($> 22\% \text{ Ga}_2\text{O}_3$), the Ga-O-Ga bonds are created, corresponding to the end of the glass-forming region. The evolution of the glass transition temperature of the glass follows well this trend, as well as its third-order nonlinear susceptibility. Such glassy matrix allows the formation of waveguides by laser irradiation, and the formation of nanogratings.

In germanogallates systems $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$, the search for compositions adapted to the manufacturing of optical fibers has been conducted thanks to a design of experience approach. The near infrared transmissions obtained attain a cutoff wavelength close to 6 microns and a third order susceptibility five times higher than that of silica. These glasses also exhibit a sufficiently high thermal stability to proceed to the manufacturing of optical fibers. Mono-indices fibers with the composition $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$ were obtained. The promising results presented here make us considering this class of material interesting for fiber applications in the infrared range.

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
 I. Chapitre 1 - Les verres pour la photonique	 5
Introduction	7
I. Le verre	8
I.1. Définition	8
I.2. Synthèse	11
I.3. Les oxydes et la vitrification	12
I.3.1. Les conditions de vitrification	12
I.3.2. Les oxydes formateurs.....	13
I.3.3. Les oxydes modificateurs et intermédiaires.....	14
II. La structure des verres	15
III. Les propriétés optiques	16
III.1. L'optique linéaire	16
III.1.1. Transmission et fenêtre de transparence	16
III.1.2. L'Ultra-Violet - Visible	17
III.1.3. L'Infrarouge	18
III.1.4. Réfraction et réflexion	20
III.1.5. Propagation dans une fibre optique à saut d'indice	21
III.2. L'optique non-linéaire.....	23
III.2.1. Théorie de l'optique non-linéaire	23
III.2.2. Non-linéarité d'ordre trois.....	25
III.2.2.a. Milieu transparent (hors résonance) :	25
III.2.2.b. Milieu absorbant (résonance) :	26
Conclusion	27
Références	28

II. Chapitre 2 - Les verres à base d'oxyde de gallium	29
Introduction	31
I. Les oxydes de métaux lourds pour les verres.....	31
I.1. Les verres tellurites	32
I.2. Les verres à base de PbO et Bi ₂ O ₃	32
I.3. Les verres de métaux de transition	33
I.4. Les verres germanates	33
II. L'oxyde de gallium: Ga₂O₃	34
III. Structure et stabilité des verres composés d'oxyde de gallium	35
III.1. Comportement structural du Ga ₂ O ₃	35
III.2. Formation et stabilité des verres composés de Ga ₂ O ₃	37
IV. Influence de l'oxyde de gallium sur les propriétés des verres.	40
IV.1. Densité / Volume molaire	40
IV.2. Propriétés thermiques.....	41
IV.3. Propriétés optiques	42
V. L'oxyde de gallium : formateur de verre ou composé de systèmes complexes ..	44
V.1. Les verres gallates	44
V.2. Les systèmes complexes.....	44
VI. Applications industrielles des verres composés d'oxyde de gallium	45
Conclusion	46
Références	47

III. Chapitre 3 - Techniques expérimentales	51
Introduction	53
I. Analyse élémentaire.....	53
I.1. Analyse à Plasma induit avec spectrométrie à émission optique (ICP-OES).....	53
I.2. La microsonde de Castaing	54
II. La spectroscopie de vibration.....	56
II.1. La spectroscopie infrarouge par réflectance	56
II.2. La spectroscopie Raman.....	58
III. La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	61
III.1. L'interaction entre noyaux et environnement électronique	62
III.2. L'interaction indirecte :	62
III.3. L'interaction dipolaire :	62
III.4. L'interaction quadripolaire :	63
III.5. Les spectres de RMN :	63
III.6. La RMN du solide et l'utilisation de l'angle magique:	64
IV. L'indice de réfraction linéaire.....	66
V. Génération de troisième harmonique – Susceptibilité d'ordre 3	68
VI. Caractérisations physico-chimiques	70
VI.1. Analyse thermique : La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	70
VI.2. Mesure de densité : La méthode d'Archimède.....	72
Références	73

IV. Chapitre 4 - Les gallophosphates.....	75
Introduction	79
I. Le système vitreux : $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$	80
I.1. Les verres phosphates et alumino-phosphates.....	80
I.1.1. Les verres phosphates.....	80
I.1.2. Les verres d'alumino-phosphates	81
I.2. Les verres de gallo-phosphates.....	83
II. Préparation des échantillons du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	85
III. Les propriétés physicochimiques des verres du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	88
III.1. Les caractéristiques thermiques.....	88
III.2. Mesure de densité.....	90
III.3. Absorption dans l'UV-Visible	91
III.4. Absorption dans l'infrarouge	92
III.5. Les indices de réfraction linéaires	93
III.6. La génération de troisième harmonique (GTH)	94
III.7. Conclusion sur les propriétés des gallophosphates	95
IV. Investigation de la structure vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	96
IV.1. Etude structurale par spectroscopies Raman et infrarouge.....	97
IV.1.1. Résumé des assignements des bandes observées en spectroscopie	99
IV.1.2. Verre phosphate – Ga0 : Echantillon de référence	100
IV.1.3. Domaine des hautes fréquences – 1400 à 1200 cm^{-1}	100
IV.1.4. Domaine des moyennes fréquences – 1160 à 800 cm^{-1}	101
IV.1.5. Domaine des basses fréquences – de 800 à 500 cm^{-1}	101
IV.2. Etude structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	102
IV.2.1. Analyses de la RMN-MAS ^{71}Ga	102
IV.2.2. Analyses de la RMN-MAS ^{31}P	107
IV.3. Structure vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	111
IV.4. Conclusion sur la structure vitreuse des gallophosphates	114
V. Corrélation des propriétés à la structure vitreuse.....	115
VI. La structuration via Laser Femtoseconde.....	117
VI.1. La photo-structuration	117
VI.2. L'inscription laser à basse fluence : modification d'indice	119
VI.2.1. Paramètres Laser et préparation des échantillons	119
VI.2.2. Modification de l'indice de réfraction : Microscopie	120
VI.2.3. Indice de réfraction.....	121
VI.2.4. Interprétations vis-à-vis des études structurales du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	122

VI.3. Inscription laser à moyenne fluence : Nanoréseaux	127
VI.3.1. Les compositions.....	127
VI.3.2. Les propriétés observées	128
VI.3.3. Nano-structuration de surface	128
VI.3.3.a. Transmittance et fluorescence.....	128
VI.3.3.b. Structuration Laser : Nanoréseaux.....	129
Conclusion.....	132
Références.	133

V. Chapitre 5 - Les germanogallates..... 137

Introduction 141

I. Les plans d'expériences..... 142

I.1. Théorie des plans d'expériences.....	142
I.1.1. La notion d'espace expérimental.....	143
I.1.2. Notion de modélisation mathématique pour les plans d'expériences	145
I.1.2.a. Estimation de la réponse selon le modèle proposé	145
I.1.2.b. Qualité des estimations des coefficients.....	146
I.1.3. Les plans de mélanges avec contraintes	147
I.2. Plans de mélanges appliqués aux systèmes des germanogallates.....	148
I.2.1. Choix du système vitreux	148
I.2.2. Le Système – Espace expérimental et élaboration.....	148

II. Le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ (GGN)..... 150

II.1. Le domaine d'étude du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$	150
II.2. Plan de mélanges du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$	152
II.3. Propriétés physico-chimiques du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$	155
II.3.1. Etude de la densité.....	155
II.3.2. Etude des caractéristiques thermiques	160
II.4. Propriétés optiques du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$	168
II.4.1. Etude de la fenêtre de transmission	168
II.4.2. Etude de l'indice de réfraction.....	173
II.5. Optimisation du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$	177
II.6. Corrélation de la structure et des propriétés du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$	179

II.6.1. Structure des verres germanogallates dans la littérature.....	179
II.6.2. Interprétation de la structure dans le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$	181
II.7. Discussion de la relation entre la structure et les propriétés.....	184
III. Le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$.....	185
III.1. Point exploratoire du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$	185
III.2. Le domaine d'étude du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$	186
III.3. Plan de mélanges du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$	187
III.4. Effet de l'introduction de l'oxyde du baryum sur la structure et les propriétés dans la matrice vitreuse	190
III.5. Modélisation des propriétés du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$	193
III.5.1. Résultats obtenus avec le plan d'expériences du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$. 193	
III.5.2. Modélisations linéaires des propriétés du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$	195
III.5.3. Etude de la surface de réponse des propriétés en fonction de la composition	198
III.5.4. Point optimal pour le fibrage	198
III.6. Conclusion	199
IV. Le fibrage des compositions des systèmes GGN et GGNB	200
IV.1. Principe de fonctionnement d'une fibre optique	200
IV.2. Méthodes d'obtention des fibres optiques.....	200
IV.3. Réalisation de la préforme destinée à une fibre classique - barreau.....	202
IV.4. Elaboration des fibres sur tour de fibrage.....	204
IV.5. Fibrage via double creuset.....	206
IV.6. Expérimentations.....	206
IV.6.1. Matrices vitreuses testées	206
IV.6.2. Méthode de fibrage – via tour	209
IV.6.2.a. Préparation des préformes.....	209
IV.6.2.b. Etirement de préformes sans polissage mécanique.....	211
IV.6.2.c. Etirement de préformes avec polissage mécanique	212
IV.7. Conclusion sur la formation de fibre	214
Conclusion.....	215
Références	216

Conclusion Générale.....	235
---------------------------------	------------

Index des figures

Figure I-1 : Applications des effets optiques non-linéaires: fibres de verres et commutateurs photoniques	7
Figure I-2: Variation du volume du verre en fonction de la température ¹	9
Figure I-3: Schématisation d'un réseau vitreux d'un oxyde formateur (SiO_2) ¹	13
Figure I-4: Schématisation d'un réseau vitreux avec l'ajout d'un oxyde modificateur (Na_2O) ¹	14
Figure I-5 : Exemple de fenêtre de transmission pour un verre de silice ⁶	16
Figure I-6: Modes de vibrations	18
Figure I-7: Transmission caractéristique dans l'infrarouge de différentes familles de verres ⁸	19
Figure I-8 : Schéma de la transmission d'un faisceau lumineux entre deux matériaux	20
Figure I-9 : Transmission schématique dans une fibre à saut d'indice	21
Figure I-10 : Schéma de génération de troisième harmonique	25
Figure II-1 : Structure de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ¹⁷	34
Figure II-2: a) Représentation de l'unité $[\text{GaO}_4^-]$, b) Représentation de l'unité $[\text{GaO}_6]$	35
Figure II-3: Représentation de la structure du verre dans le système $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ²⁷	36
Figure II-4 : Zone de formation vitreuse des systèmes (a) $\text{CdO-BiO}_{1,5}\text{-GaO}_{1,5}$ (b) $\text{PbO- BiO}_{1,5}\text{-GaO}_{1,5}$ (c) $\text{KO}_{0,5}\text{- BiO}_{1,5}\text{-GaO}_{1,5}$ ¹¹	38
Figure II-5: Pseudo ternaire $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ²⁴ (les symboles blancs représentent les verres, les symboles noirs représentent les échantillons partiellement cristallisés)	39
Figure II-6: Densité de $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la quantité de Ga_2O_3 (la quantité de CaO est fixe pour chaque série et est indiquée sur la figure). ²⁴	40
Figure II-7: Variations de la densité et du volume molaire dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ en fonction de la quantité de Ga_2O_3 . ²¹	41
Figure II-8: Variation de T_g , T_c et T_m dans le système $x\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-(70-x)PbO-30P}_2\text{O}_5$ en fonction de la quantité de Ga_2O_3 ²¹	42

Figure II-9: Coupure IR et indice de réfraction du système $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de Ga_2O_3 (la quantité en CaO est indiquée sur la figure pour chaque série) ²⁰	43
Figure III-1 : Appareillage d'une Microsonde de Castaing ³	54
Figure III-2: Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle ⁶	59
Figure III-3 : Spectre Raman ⁶	60
Figure III-4: Rotation de l'angle magique (MAS) ⁸	64
Figure III-5: Représentation schématique de l'équipement ⁹	66
Figure III-6: Montage de mesure de génération de troisième harmonique	68
Figure III-7 : Porte échantillon/référence d'une DSC	70
Figure III-8: Thermogramme théorique de DSC d'un échantillon de verre	71
Figure IV-1 : Représentations schématiques des structures d'unités de phosphores.	81
Figure IV-2 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la quantité en Al_2O_3 dans un verre de composition $(1-x)\text{NaPO}_3\text{-xAl}_2\text{O}_3$. ¹³	82
Figure IV-3 : Evolution du site de l'aluminium dans un verre d'alumino-phosphate de sodium.	83
Figure IV-4 : Représentations schématiques des structures d'unités de gallium sur une courte distance.	85
Figure IV-5 : Schéma de la procédure d'obtention du verre.	86
Figure IV-6 : Caractéristiques thermiques des différents échantillons de la série de gallophosphates de sodium.	88
Figure IV-7 : Mesure de densité pour les verres de gallophosphates de sodium.	90
Figure IV-8 : Coupure d'absorption dans l'UV-Visible des échantillons de gallophosphates de sodium.	91
Figure IV-9 : Coupure d'absorption dans l'Infrarouge des verres de gallophosphate de sodium.	92
Figure IV-10 : Indice de réfraction des échantillons de gallophosphate en fonction de la concentration en oxyde de gallium.	93
Figure IV-11 : Susceptibilité d'ordre 3 des échantillons en fonction de la concentration en ions/ cm^3 de gallium.	94
Figure IV-12 : Résumé schématique des propriétés des gallophosphates en fonction de la concentration en oxyde de gallium.	95

Figure IV-13 : Représentations schématiques des structures d'unités de gallium sur une courte distance.....	96
Figure IV-14 : Spectre Raman normalisé des échantillons de gallophosphates de sodium en fonction de la quantité d'oxyde de gallium.	97
Figure IV-15 : Spectre infrarouge normalisé des échantillons de gallophosphates de sodium en fonction de la quantité d'oxyde de gallium.	98
Figure IV-16 : Spectres de RMN-MAS du ^{71}Ga obtenus à 21,1 T et à une vitesse de rotation de 60 KHz des échantillons de verres de gallophosphate de sodium en fonction de la quantité en oxyde de gallium.....	103
Figure IV-17 : Spectres expérimentaux et calculés de RMN-MAS du ^{71}Ga de l'échantillon de Ga22 avec la modélisation des pics pour le ^{4}Ga , le ^{5}Ga et le ^{6}Ga	104
Figure IV-18 : Intensité RMN intégrée pour le ^{4}Ga , le ^{5}Ga et le ^{6}Ga	104
Figure IV-19 : Concentration en ^{4}Ga , ^{5}Ga et ^{6}Ga par rapport à la quantité d'unités ordonnées à courte distance (ou SRO units : Short Range Order units).....	105
Figure IV-20 : Déplacement chimique isotrope du ^{71}Ga pour le ^{4}Ga , le ^{5}Ga et le ^{6}Ga	106
Figure IV-21 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P des échantillons de verres de gallophosphates de sodium en fonction de la quantité en oxyde de gallium.	107
Figure IV-22 : Découpage du spectre de l'échantillon à 12 mol% de Ga_2O_3	108
Figure IV-23 : Intensité RMN intégrée pour les espèces de phosphore présentes dans le réseau vitreux.	109
Figure IV-24 : Représentation schématique des rôles joués par les ^{6}Ga et ^{4}Ga dans la structure des verres de gallophosphates de sodium.	110
Figure IV-25: Evolution des environnements des aluminiums en coordination 4, 5 et 6 dans des verres en fonction de la teneur en aluminium mis en avant par Lang ⁵³	112
Figure IV-26 : Schéma de l'évolution de la structure des gallophosphates en fonction de la quantité d'oxyde de gallium.	114
Figure IV-27: Les différents types de réponses de la silice fondue en fonction de la fluence en $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ d'un faisceau laser femtoseconde focalisé ⁶⁴	118
Figure IV-28: Echantillons assemblés pour l'obtention de paramètres identiques	119
Figure IV-29: (a) Schématisation simplifiée de la manipulation d'irradiation laser femtoseconde et (b) Coupes transverses des changements induits dans un échantillon de gallo-phosphate Ga20.	120

Figure IV-30 : Changement d'indice de réfraction des structures induites par inscription laser sur l'échantillon Ga20.	122
Figure IV-31 : Image et spectres Raman de la structure de l'échantillon à 5mol% de Ga ₂ O ₃	123
Figure IV-32 : Image et spectres Raman de la structure de l'échantillon à 20mol% de Ga ₂ O ₃	123
Figure IV-33 : Image et spectres Raman de la structure de l'échantillon à 27.5mol% de Ga ₂ O ₃	124
Figure IV-34 : (a) Changements d'intensité du pic vers 750 cm ⁻¹ des spectres Raman enregistrés le long du diamètre de la structure photo-induite de Ga5 (b) Changements d'intensité du pic à 1050 cm ⁻¹ des spectres Raman enregistrés le long du diamètre de la structure photo-induite de Ga5 (c) Structure observée par microscopie à champ clair (x100). La flèche indique le chemin d'enregistrement des spectres Raman sur une distance de 30 µm.	125
Figure IV-35 : (a) Changements d'intensité du pic vers 690 cm ⁻¹ des spectres Raman enregistrés le long du diamètre de la structure photo-induite de Ga20 (b) Déplacement du pic à 1050 cm ⁻¹ des spectres Raman enregistrés le long du diamètre de la structure photo-induite de Ga20 (c) Structure observée par microscopie à champ clair (x100). La flèche indique le chemin d'enregistrement des spectres Raman sur une distance de 30 µm.	125
Figure IV-36: Echantillons assemblés avec et sans argent pour les manipulations.	127
Figure IV-37 : (a) Coefficient d'absorption linéaire des gallophosphates avec et sans argent (b) Excitation normalisée (longueur d'onde d'émission à 412 nm) et émission de fluorescence (longueur d'onde d'excitation à 272 nm) du gallophosphate avec argent.	129
Figure IV-38 : Imagerie en champ clair (100x) des gallophosphates sans (a) et avec (b) argent. Imagerie de fluorescence correspondante de verres sans (c) et avec (d) argent excités par une diode laser de 483 ± 40nm.	130
Figure V-1: Schématisation d'un espace expérimental à deux facteurs et représentation d'une expérience.....	143
Figure V-2: Représentation d'un domaine d'étude pour un cas de deux facteurs	144
Figure V-3 : Diagramme ternaire : espace expérimental des verres germanogallates.....	148
Figure V-4 : Représentation graphique du domaine d'étude du système GGN.	151
Figure V-5 : Diagramme ternaire représentant le domaine d'étude du système GGN et les compositions du plan d'expériences	153
Figure V-6 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentales.	156
Figure V-7 : Carte 3D de la variation de densité dans le système GGN et courbe de niveaux.	158

Figure V-8 : Représentation graphique de l'influence des compositions molaires normalisées des oxydes du système GGN sur la densité. Le point est choisi par le logiciel au centre du domaine. A représente $\text{GaO}_{3/2}$, B représente GeO_2 et C représente $\text{NaO}_{1/2}$.	159
Figure V-9 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentale pour les caractéristiques thermiques du système GGN.	162
Figure V-10 : Carte 3D de la variation de la température de transition vitreuse dans le système GGN et courbe de niveaux.	163
Figure V-11: Carte 3D de la variation de la température de cristallisation dans le système GGN et courbe de niveaux.	163
Figure V-12 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentale pour la stabilité thermique du système GGN.	165
Figure V-13 : Carte 3D de la variation de la stabilité thermique dans le système GGN et courbe de niveaux.	165
Figure V-14 : Représentation graphique de l'influence des oxydes du système GGN sur les caractéristiques thermiques en fonction des pourcentages molaires normalisés des oxydes. A : Représente les températures de transition vitreuse / B : Représente les températures de cristallisation Tx et C : Représente les stabilités thermiques.	166
Figure V-15 : Exemple de fenêtre de transmission (échantillon $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{30}$) du système GGN. L'absorption observée autour de $2,9\text{ }\mu\text{m}$ est due aux bandes hydroxyles.	168
Figure V-16 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentales pour les coupures de transmission dans l'infrarouge du système GGN.	170
Figure V-17 : Carte 3D de la variation de la coupure infrarouge dans le système GGN et courbe de niveaux.	171
Figure V-18 : Représentation graphique de l'influence des oxydes du système GGN sur la longueur d'onde de coupure dans l'infrarouge.	172
Figure V-19 : Exemples d'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour le système GGN (les lignes font office de tendance observée).	173
Figure V-20 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentale pour les indices de réfraction du système GGN.	175
Figure V-21 : Carte 3D de la variation de l'indice de réfraction dans le système GGN et courbe de niveaux.	176

Figure V-22 : Représentation graphique de l'influence des oxydes du système GGN sur l'indice de réfraction	176
Figure V-23: Zone de compositions idéales représentée par la zone en jaune du diagramme.	178
Figure V-24 : Schématisation du réseau vitreux observé dans les systèmes de gallogermanates de baryum ¹¹	179
Figure V-25 : Exemple de spectres Raman (a) et de réflexion infrarouge (b) obtenus pour le système GGN	181
Figure V-26 : Spectres Raman des verres du système GGN lorsque la quantité d'un des composants est fixée : (a) Ga ₂ O ₃ fixe et (b) GeO ₂ fixe.....	182
Figure V-27 : Spectres de RMN-MAS du ⁷¹ Ga obtenue à 21.1 T et à une vitesse de rotation de 60 KHz des échantillons de verres du système GGN.	183
Figure V-28 : Domaine d'étude du système GGNB.	188
Figure V-29 : Comparaison des spectres Raman (a) et réflexion infrarouge (b) d'échantillons des systèmes GGN et GGNB.....	190
Figure V-30 : Comparaison de la fenêtre de transmission de deux échantillons des systèmes GGN et GGNB.....	192
Figure V-31 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentales.	197
Figure V-32 : Fabrication de préforme par le procédé MCVD a) Dépôt b) rétreint ²²	202
Figure V-33: Schéma d'une tour de fibrage.	205
Figure V-34 : Schéma du principe du double creuset.	206
Figure V-35 : Observation par microscopie à champs clair (a) et à champs sombre (b) des fibres obtenues par gravité. (x 10).....	208
Figure V-36 : Schématisation du processus utilisé pour l'obtention de préforme de verre.....	209
Figure V-37 : Moule cylindrique utilisé pour la formation des préformes.....	210
Figure V-38 : Barreaux de verres des systèmes GGN et GGNB.....	210
Figure V-39 : Surface des fibres GGNB observées par microscopie en champs clair (a) et en champs sombre (b) (x10).....	211
Figure V-40 : Photo de la polisseuse montée pour le polissage de préforme.....	212

Figure V-41 : (a) Photo de la fibre obtenue roulée. (b) Dégradation de la fibre en fonction du temps de fibrage (x10). (c) Coupe transversale de la fibre avec un temps de fibrage < 10 minutes et dépôt d'acrylique (x20). 213

Figure V-42 : (a) Nez de la préforme. (b) Cristallisation observée à la surface du nez de la préforme 213

Index des tableaux

Tableau I-1 : Désignation des différents points fixes caractéristiques d'un verre.....	10
Tableau II-1: Résumé de l'état de l'art des systèmes binaires.....	37
Tableau II-2: Résumé de l'état de l'art des systèmes ternaires.....	37
Tableau II-3: Effet de la substitution par l'oxyde de gallium sur les propriétés thermiques des verres	41
Tableau II-4: Compositions en poids% et propriétés du système $K_2O-La_2O-Ga_2O_3$	44
Tableau IV-1: Compositions étudiées par Belkebir <i>et al.</i> ^{24,25}	84
Tableau IV-2 : Compositions expérimentales (Expt.) et théoriques (Théo.) des verres de gallophosphates.	87
Tableau IV-3 : Résumé des attributions pour les spectres Raman et infrarouge.....	99
Tableau IV-4 : Caractérisations des échantillons de gallophosphates de sodium avec 3 mol% d'argent et sans argent.	128
Tableau V-1 : Compositions des deux points exploratoires des systèmes GGN et GGB.	149
Tableau V-2 : Propriétés des points exploratoires des systèmes GGN et GGB	150
Tableau V-3 : Compositions retenues pour l'étude du système vitreux GGN. Le point exploratoire est le point n°2.	152
Tableau V-4 : Compositions expérimentales et théoriques des verres du système GGN.	153
Tableau V-5: Données expérimentales pour la densité des verres du système GGN.....	155
Tableau V-6 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la densité du système GGN et de leurs incertitudes.....	155
Tableau V-7 : Vérification du modèle de la densité par méthode ANOVA. Dans la dernière colonne, on indique le pourcentage de risques que le domaine soit dans le domaine d'incertitude.	157
Tableau V-8 : Données expérimentales obtenues pour les caractéristiques thermiques du système GGN.	160
Tableau V-9 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la température de transition vitreuse du système GGN et de leurs incertitudes	161
Tableau V-10 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la température de cristallisation du système GGN et de leurs incertitudes	161

Tableau V-11 : Vérification du modèle pour la transition vitreuse par méthode ANOVA.....	162
Tableau V-12 : Vérification du modèle pour la température de cristallisation par méthode ANOVA	162
Tableau V-13 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la stabilité thermique du système GGN et de leurs incertitudes	164
Tableau V-14 : Données expérimentales des coupures de transmission dans l'UV-Visible et l'infrarouge du système GGN.	168
Tableau V-15 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la coupure de transmission dans l'infrarouge du système GGN.	169
Tableau V-16 : Vérification du modèle pour la coupure dans l'infrarouge par méthode ANOVA	170
Tableau V-17 : Indice de réfraction aux différentes longueurs d'onde du système GGN.....	173
Tableau V-18 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour l'indice de réfraction à 532 nm du système GGN.	174
Tableau V-19 : Vérification du modèle pour l'indice de réfraction par méthode ANOVA.....	175
Tableau V-20 : Compositions optimisées pour le système GGN	177
Tableau V-21 : Composition et propriétés du point exploratoire du système GGNB.....	185
Tableau V-22: Bornes des domaines de variations des oxydes du système GGNB.....	186
Tableau V-23 : Compositions retenues pour l'étude du système vitreux GGNB.....	187
Tableau V-24: Compositions expérimentales et théoriques des verres du système GGNB.....	189
Tableau V-25 : Comparaison des propriétés de deux échantillons des systèmes GGN et GGNB	191
Tableau V-26 : Valeurs des propriétés physico-chimiques du système GGNB.....	193
Tableau V-27 : Valeurs des propriétés optiques du système GGNB.....	194
Tableau V-28 : Compositions optimisées pour le système GGN	198
Tableau V-29 : Compositions optimisées avec les nouvelles conditions pour le système GGNB.....	207
Tableau V-30 : Compositions des verres testés pour le fibrage des systèmes GGN et GGNB.....	207

Introduction Générale

L'un des principaux challenges à relever dans le domaine de la science des verres consiste en la détermination de nouvelles compositions vitreuses offrant des propriétés spécifiques pour la conception de nouveaux dispositifs optiques et photoniques. L'approche généralement utilisée jusqu'à aujourd'hui consistait pour le concepteur de dispositif à spécifier les propriétés, mécaniques, thermiques ou optiques, souhaitées afin que le chimiste puisse ensuite réaliser une "étude de composition" visant à s'approcher de ces propriétés. L'espace général des compositions de verres à étudier est généralement choisi en fonction de l'expérience passée. Bien que cette approche ait souvent été couronnée de succès, elle exige généralement une nouvelle étude exploratoire de compositions pour chacune des nouvelles applications visées. Développer une méthode permettant de prédire les corrélations entre la composition et les propriétés d'un verre permettrait de limiter ces études exploratoires, souvent longues et fastidieuses, et constituerait ainsi une formidable avancée dans le domaine. En effet, les détails de l'influence de la composition d'un verre sur sa structure et ses propriétés subséquentes ne sont encore pas bien compris. Néanmoins, on retrouve dans la littérature un grand nombre de systèmes vitreux ayant été explorés et les propriétés de leurs verres mesurées. Par conséquent, une base de données incluant les compositions vitreuses et leurs propriétés correspondantes pourrait être développée de manière empirique.

Parmi ces verres largement étudiés dans la littérature, on retrouve les verres de silicates qui suscitent un grand intérêt du fait de leur haute stabilité thermique vis-à-vis de la dévitrification ainsi que de leurs excellentes propriétés mécaniques et chimiques vis-à-vis de la corrosion. De telles propriétés ont permis des avancées majeures dans divers domaines d'applications qu'il aurait été par ailleurs impossible d'atteindre avec d'autres types de matériaux tels que les polymères ou les céramiques. L'exemple le plus marquant est ainsi la production de fibres optiques à partir des verres de silice, fibres qui ont révolutionné le mode de communication à travers le monde. Cependant, pour des applications dans le moyen infrarouge pour des longueurs d'onde au-delà de 2 microns, ces verres ne sont plus suffisamment transparents, nécessitant ainsi le développement de nouvelles compositions vitreuses. A partir de 1976, de nouveaux verres à base de fluorures sont apparus donnant place à une nouvelle génération de dispositifs optiques opérant dans la région du moyen infrarouge de 2-5 microns. Toutefois, leur faible résistance chimique et leur forte tendance à la cristallisation limitera leur champ d'application et d'utilisation, obligeant les chercheurs à explorer de nouveaux verres, tels que les verres à base d'oxydes de métaux lourds.

Parmi ces oxydes de métaux lourds, l'oxyde de gallium, souvent comparé à l'oxyde d'aluminium, est régulièrement utilisé en petites quantités dans les matrices vitreuses précédemment évoquées. Peu d'études systématiques ont cependant été menées sur les systèmes de composition vitreuse contenant une quantité élevée d'oxyde de gallium. Néanmoins, les verres de gallates représentent de bons candidats pour des applications optiques dans la région NIR (proche infrarouge), car ils peuvent offrir plus de transparence que les compositions de verre d'oxydes classiques. Ces matériaux sont également intéressants pour les propriétés optiques non-linéaires car Ga_2O_3 possède une polarisabilité et une hyperpolarisabilité déjà importante. En outre, ils présentent aussi de basses énergies de phonons, ce qui peut être un atout pour un éventuel dopage avec des ions de terres rares.

Le but de ce projet est de fabriquer et de caractériser des verres d'oxydes pour des applications dans le proche infrarouge tout en ayant des propriétés optiques non-linéaires importantes. En effet, on souhaite pouvoir obtenir une large fenêtre de transmission allant de l'ultraviolet au moyen infrarouge (IR) jusqu'à 5, voir 6 μm . On recherche aussi la présence de susceptibilité d'ordre 3 et d'indice de réfraction supérieur à 1,7. Ces verres seront étudiés sous forme massive et l'oxyde de base qui sera utilisé pour préparer ces verres sera l'oxyde de gallium que l'on souhaite introduire en grande quantité dans les verres. Cependant, on s'intéressera aussi aux propriétés thermiques de ces verres afin de garantir une stabilité vis-à-vis de la cristallisation suffisamment élevée pour permettre l'obtention de fibres optiques (multimodes ou monomodes).

Lors de ce travail, l'élaboration de nouvelles compositions à base d'oxyde de gallium dans des systèmes gallophosphates et germanogallates, nous permettra de mener des études structurales grâce aux techniques de spectroscopies Raman ou de Résonance Magnétique Nucléaire. Les propriétés optiques linéaires et non-linéaires seront aussi évaluées et la corrélation entre la composition, la structure et les propriétés optiques de ces nouveaux verres à base d'oxyde de gallium sera exposée. Les diverses recherches sur les compositions de verre à base d'oxyde de gallium aboutiront à des tests de structuration laser, ainsi qu'à des tests de fibrage. L'introduction progressive d'oxyde de gallium dans une matrice phosphate permettra d'évaluer le rôle de cet oxyde sur un réseau phosphate connu et l'impact sur les propriétés physico-chimiques et optiques. Enfin nous porterons l'emphasis, notamment dans le cinquième chapitre, sur la mise en place d'un plan expérimental afin d'établir une corrélation entre la composition vitreuse donnée et ses propriétés. Ceci revêt en effet une grande importance dans le domaine de la science des verres pour le développement d'un outil rapide et efficace aidant à la détermination de compositions vitreuses adéquates possédant les propriétés optiques, thermiques et mécaniques désirées.

Cette étude a été menée grâce à la collaboration de deux laboratoires : l'I.C.M.C.B. (Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) situé à Bordeaux (France) pour la synthèse, ainsi que les caractérisations des matériaux vitreux ; et le C.O.P.L (Centre d'Optique Photonique et Laser) de Québec (Canada) pour une partie de la caractérisation, la mise en forme du verre et le fibrage. D'autres collaborations annexes ont aussi eu lieu avec le département de chimie de l'Université de Winnipeg à Manitoba, via lequel il a été possible de collaborer avec le National Ultrahigh-Field NMR Facility for Solids à Ottawa (Canada) et ainsi d'accéder au spectromètre à 900 MHz de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Une collaboration avec l'I.S.M. (Institut des Sciences Moléculaires) de Bordeaux (France) nous aura permis la réalisation de caractérisation par spectroscopie Infrarouge en réflectance.

Ce mémoire se décompose en cinq chapitres :

- Le premier chapitre rappelle quelques notions importantes de théorie concernant les verres et leurs différentes propriétés. Ainsi, on se penchera sur la structure spécifique de ces matériaux ainsi que leurs caractéristiques, comme leurs propriétés optiques linéaires et non-linéaires, qui nous intéressent plus particulièrement.
- Le deuxième chapitre donne une vue d'ensemble sur les verres à base de Ga_2O_3 et leurs propriétés optiques et précise les compositions systèmes vitreux explorés dans ce mémoire.
- Le troisième chapitre se focalise sur les techniques expérimentales utilisées tout au long de l'étude.
- Le quatrième chapitre traite du premier système vitreux exploré : les verres de gallophosphates de sodium. La structure et les propriétés de ces matériaux en fonction de la quantité en oxyde de gallium sont étudiées, permettant ainsi de corréler la structure des matériaux avec leurs caractéristiques. A partir de là, l'intérêt de la photostructuration par laser de ces verres, dopés ou non, sera mise en évidence.
- Le cinquième chapitre portera sur les verres germanogallates. L'intérêt de ces verres pour les applications dans le proche infrarouge et la réalisation de fibres optiques est mis en avant. Les propriétés et la structure locale du verre sont étudiées puis corrélées, grâce à un plan expérimental. Le modèle théorique nous permet de considérer plusieurs compositions pour les tests d'étrirage dont la réalisation est expliquée.

I. Chapitre 1 - Les verres pour la photonique

I. Chapitre 1 - Les verres pour la photonique	5
Introduction	7
I. Le verre	8
I.1. Définition	8
I.2. Synthèse	11
I.3. Les oxydes et la vitrification	12
I.3.1. Les conditions de vitrification	12
I.3.2. Les oxydes formateurs	13
I.3.3. Les oxydes modificateurs et intermédiaires.....	14
II. La structure des verres	15
III. Les propriétés optiques	16
III.1. L'optique linéaire	16
III.1.1. Transmission et fenêtre de transparence	16
III.1.2. L'Ultra-Violet - Visible	17
III.1.3. L'Infrarouge	18
III.1.4. Réfraction et réflexion	20
III.1.5. Propagation dans une fibre optique à saut d'indice	21
III.2. L'optique non-linéaire	23
III.2.1. Théorie de l'optique non-linéaire	23
III.2.2. Non-linéarité d'ordre trois	25
III.2.2.a. Milieu transparent (hors résonance) :	25
III.2.2.b. Milieu absorbant (résonance) :	26
Conclusion.....	27
Références	28

Introduction

La photonique, ou l'étude des applications ayant trait à l'utilisation des photons, nécessite des composants permettant la génération, la transmission, le traitement ou la conversion de signaux optiques. Parmi les matériaux adéquats pour la réalisation de ces composants, on retrouve le verre.

L'industrie utilise différents types de verres selon les propriétés recherchées, comme : leur grande résistance mécanique, leur rigidité, leur inertie chimique, mais aussi leurs propriétés optiques. En effet, le verre est généralement utilisé pour ses propriétés optiques linéaires (indice de réfraction et fenêtre de transmission). Cependant, les verres peuvent aussi mener à l'obtention d'effets optiques non-linéaires grâce à l'action de rayons lumineux de haute intensité.

Ceci permet de réaliser ou d'envisager des applications pour la photonique, telles que la communication par fibre optique ou les commutateurs photoniques (voir Figure I-1).

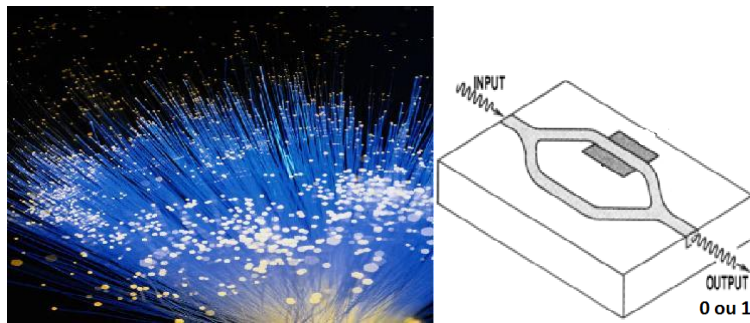


Figure I-1 : Applications des effets optiques non-linéaires: fibres de verres et commutateurs photoniques

Dans ce chapitre, on s'intéresse au verre pour lequel on donnera une définition, afin de permettre la compréhension de ce qu'est ce matériau et la façon dont il est synthétisé. Les propriétés qui font du verre un matériau adéquat pour la photonique et qui seront étudiées dans les chapitres suivants seront aussi mises en avant lors de ce chapitre.

I. Le verre

I.1. Définition

Le verre ^{1,2} est un matériau, isotrope, solide obtenu par un refroidissement rapide d'un liquide. D'un point de vue structural, il est amorphe ou non-cristallin. Il ne présente donc ni ordre à longue distance, ni périodicité atomique. Mais ce qui caractérise réellement le verre, par rapport à d'autres matériaux amorphes, est le phénomène de transition vitreuse, que l'on retrouve systématiquement avant la cristallisation et qui caractérise la transition de l'état solide amorphe à l'état de liquide visqueux.

Une définition du verre a été proposée par Zarzycki ³:

« Le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de transition vitreuse. »

La transition vitreuse fait partie des caractéristiques spécifiques aux verres, elle est caractérisée par une température. Parmi les caractéristiques thermiques des verres, on retrouve donc :

- La température de transition vitreuse (T_g), qui caractérise la transition de l'état solide amorphe à l'état de liquide visqueux dans un domaine de viscosité compris entre 10^{12} et 10^{14} Pa.s.
- La température de cristallisation (T_p ou T_x), qui correspond à la cristallisation du liquide
- La température de fusion (T_F ou T_L), qui correspond à la fusion des cristaux

Ce phénomène de transition vitreuse est très bien représenté par la variation du volume du verre en fonction de la température, comme montrée dans la Figure I-2.

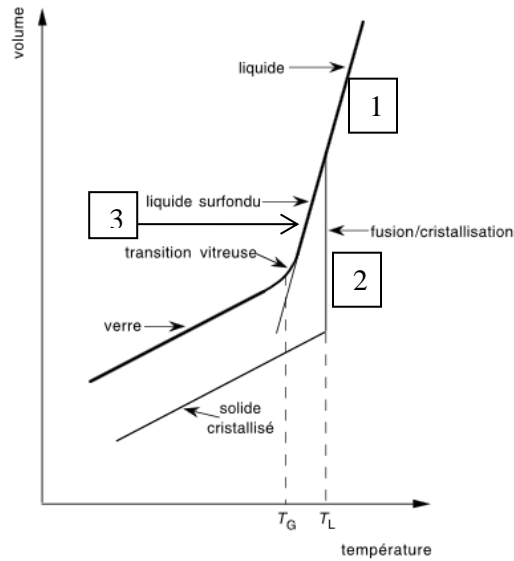


Figure I-2: Variation du volume du verre en fonction de la température¹

Lors du refroidissement d'un liquide porté à température élevée (Zone 1), le volume de celui-ci diminue linéairement jusqu'à atteindre la température de fusion T_f . Cette variation correspond à une contraction linéaire du liquide en fusion durant le refroidissement.

L'étape suivante après le point de fusion T_f peut se dérouler de deux manières différentes. Le liquide peut soit cristalliser, soit passer à l'état de liquide surfondu. Le phénomène de cristallisation s'identifie par une contraction brutale du volume, engendrant une discontinuité dans la courbe du volume (Zone 2). Au contraire, l'évolution du volume en fonction de la température lors du passage à l'état surfondu se fait dans la continuité de celle du volume liquide. Durant cette étape de refroidissement (Zone 3), le liquide surfondu se contracte de manière linéaire et conserve un coefficient d'expansion thermique similaire à celui du mélange en fusion.

La viscosité du mélange joue aussi un rôle prédominant dans la formation du verre. Lors du refroidissement, la viscosité du liquide puis du liquide surfondu augmente de manière exponentielle. Différents points fixes caractéristiques d'un verre peuvent d'ailleurs être déterminés par la viscosité et sont présentés dans le Tableau I-1.

Points Fixes	Log η (η en Pa.s)	Opération
Température de fusion	1	Fusion et affinage
Température de travail	3	Cueillage, moulage, étirage, laminage, soudure
Température d'enfoncement	3,2	
Température d'écoulement	4	
Température de ramollissement	6,6	Soufflage, fibrage
Température de ramollissement dilatométrique	10,3	Sortie de moule
Température de recuit (Annealing Point)	12	Début de recuisson
Température de transition vitreuse	12 à 14	
Température de tension	13,5	

Tableau I-1 : Désignation des différents points fixes caractéristiques d'un verre

Pendant la descente en température, le liquide se trouve dans un état d'équilibre interne suivant les variations de la température. Lorsqu'on atteint environ $10^{12.6}$ poises, cet état d'équilibre n'est plus maintenu. Cela se dénote par un changement de la pente de la courbe. La température à laquelle se produit ce changement marque le passage d'un état de liquide surfondu à celui de verre et est appelé la transition vitreuse T_g .

La conséquence de la diminution de la température du mélange précurseur est qu'un verre obtenu par une trempe rapide du liquide présentera donc une température de transition vitreuse T_g supérieure à celle du même verre obtenu par refoidissement lent ⁴. Le verre est donc un matériau dont la méthode de fabrication influe sur ses propriétés : pour former un verre, il est nécessaire d'un point de vue cinétique de réaliser une trempe rapide afin de ne pas obtenir de cristallisation.

Les caractéristiques thermiques des verres peuvent être mesurées grâce à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ou DSC), décrite dans le chapitre 3 : Techniques expérimentales.

I.2. Synthèse

Il existe différentes méthodes permettant de synthétiser un verre, mais la plus répandue est la méthode qui permet de figer le désordre structural d'une phase liquide à partir d'un liquide surfondu : il s'agit de la trempe thermique.

Les matériaux de base sont mélangés puis portés à fusion à haute température pour obtenir ainsi une seule phase liquide et homogène. Le liquide est alors trempé afin de figer le caractère amorphe du mélange par refroidissement rapide, c'est la trempe classique.

Il existe différents types de verres ² :

- Les verres métalliques, réalisés à partir de métaux à l'état liquide ;
- Les verres organiques, réalisés à partir de polymères;
- Les verres inorganiques.

Les verres inorganiques peuvent être classés en trois principales catégories : les verres d'halogénures, les verres de chalcogénures et les verres d'oxydes (classés à part au sein des chalcogénures).

Dans ce manuscrit, nous nous concentrerons sur l'étude des verres d'oxydes.

1.3. Les oxydes et la vitrification

1.3.1. Les conditions de vitrification

Pour expliquer la formation des verres, on peut utiliser une approche structurale basée sur des considérations cristallographiques ou sur la nature des liaisons. Il faut savoir que tous les oxydes ne sont pas capables de former un réseau vitreux. La vitrification du réseau peut avoir lieu si le rapport des rayons ioniques cation/anion est compris entre 0,2 et 0,4. En revanche cela ne suffit pas à donner des conditions de vitrification suffisantes.

Certaines règles, énoncées par Zachariasen^{1,2,5} sur la base d'une hypothèse du réseau désordonné des verres d'oxydes, définissent les oxydes capables de former un réseau amorphe. Elles sont au nombre de quatre, dont les deux premières (en gras) sont les plus importantes :

- 1. Les oxygènes entourant le cation forment un polyèdre qui doit posséder peu d'atomes (3 ou 4)**
- 2. Les oxygènes ne peuvent pas être liés à plus de deux cations**
3. Les polyèdres ont en commun un sommet mais jamais des arêtes ou des faces
4. Chaque polyèdre partage au moins trois sommets avec ses voisins

Zachariasen définit essentiellement trois classes d'oxydes intervenants dans la composition d'un verre : les oxydes formateurs, les oxydes modificateurs et les oxydes intermédiaires.

1.3.2. Les oxydes formateurs

Les oxydes formateurs de réseau sont les oxydes simples qui, par simple refroidissement du liquide fondu, conduisent à un verre à eux seuls. Parmi les oxydes formateurs connus, on peut citer : SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 et V_2O_5 .^{1,2}

Ces oxydes sont à l'origine des oxygènes « pontants » dans les réseaux vitreux qui sont des oxygènes communs à deux tétraèdres. On représente dans la Figure I-3 un exemple de réseau vitreux fait uniquement d'oxyde de silicium.

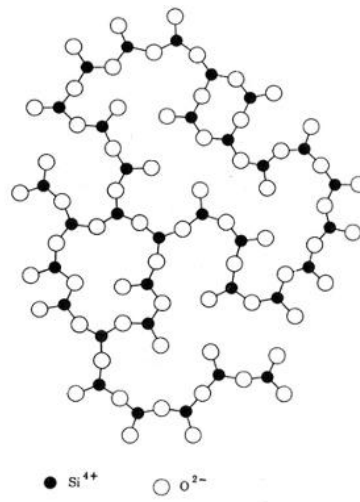


Figure I-3: Schématisation d'un réseau vitreux d'un oxyde formateur (SiO_2)¹

Toutefois, les verres réalisés uniquement à base d'oxyde formateur ont généralement une température de fusion trop élevée pour une élaboration aisée. Certains oxydes modificateurs sont donc ajoutés pour diminuer cette température de fusion du verre par rupture de liaisons pontantes.

1.3.3. Les oxydes modificateurs et intermédiaires

Les modificateurs^{1,2} de réseau agissent sur le réseau vitreux en transformant les oxygènes « pontants » (liés à deux cations de deux tétraèdres) en oxygènes « non-pontants » ou en changeant la coordination des cations des formateurs de réseau. On dit qu'ils dépolymérisent le réseau, comme on peut le voir sur l'exemple du verre silicate où l'on ajoute de l'oxyde de sodium (Figure I-4).

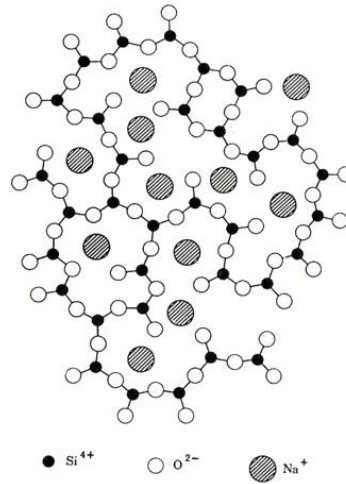


Figure I-4: Schématisation d'un réseau vitreux avec l'ajout d'un oxyde modificateur (Na₂O)¹

Les oxydes modificateurs sont généralement des oxydes alcalins ou alcalino-terreux qui sont essentiellement des composés ioniques. On peut citer : Na₂O, CaO ou K₂O.

Les oxydes intermédiaires^{1,2} forment le troisième type d'oxydes. Ils sont capables de jouer le rôle de formateur ou de modificateur suivant la composition du réseau, cependant ils ne pourront pas former de verres à eux seuls, comme les formateurs. On peut citer: Al₂O₃, ZnO, Nb₂O₅, MgO, TiO₂ et Ga₂O₃.

II. La structure des verres

Le verre étant considéré comme un liquide figé, il conserve un grand nombre des propriétés de son liquide précurseur. Son réseau atomique continu et désordonné lui confère à l'échelle macroscopique, comme pour le liquide, une grande homogénéité et une totale isotropie. Cependant le désordre atomique rend difficile la description à moyenne et grande échelle de la structure des verres. Le manque de périodicité à longue distance interdit la connaissance précise de l'emplacement atomique. En conséquence, les spectres de diffraction des rayons X se traduisent par un "halo" qualifié de diffus.

En revanche au niveau local, il est possible de caractériser des environnements à géométrie spécifique autour des atomes. Pour cela, certaines techniques d'analyse locale de la structure sont utilisées pour déterminer la structure des verres:

- La spectroscopie Ultra-Violet (UV), qui permet d'identifier les sites structuraux responsables de certaines absorptions d'ions de transition en particulier.
- La spectroscopie InfraRouge (IR), qui permet d'analyser la structure locale grâce aux états vibrationnels des éléments du réseau.
- La diffusion Raman, qui est une technique complémentaire de la spectroscopie InfraRouge.
- La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), qui permet d'analyser au niveau atomique un grand nombre d'éléments des verres d'oxydes.
- Le XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) et L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) qui permettent d'étudier l'environnement à courte distance autour d'un atome central

Les techniques utilisées dans ce travail sont détaillées dans le chapitre 3 : Techniques expérimentales.

III. Les propriétés optiques

III.1. L'optique linéaire

III.1.1. Transmission et fenêtre de transparence

Les propriétés optiques d'un verre dépendent des éléments qui le composent, notamment de la nature de ses anions et cations. L'absorption est un phénomène de résonance : selon la théorie électromagnétique, les particules chargées électriquement qui sont présentes dans la matière peuvent être considérées comme des oscillateurs auxquels l'onde lumineuse cède de l'énergie lorsque la fréquence de l'onde est voisine de leur fréquence propre. Cette énergie se transforme progressivement en chaleur au fur et à mesure de l'amortissement des oscillations.

Ces particules chargées sont généralement des électrons de liaisons ou de valence des oscillateurs qui résonnent dans le domaine allant de l'Ultra-Violet (UV) à l'infrarouge (IR).

On définit le coefficient d'absorption α (en cm^{-1}) d'un verre grâce à la loi de Beer-Lambert ¹:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

Où : I est l'intensité transmise par l'échantillon (en ampère), I_0 est l'intensité incidente (en ampère) et x l'épaisseur de l'échantillon (en cm). Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ s'écrit alors :

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

On peut représenter les fenêtres de transparence comme sur la Figure I-5.

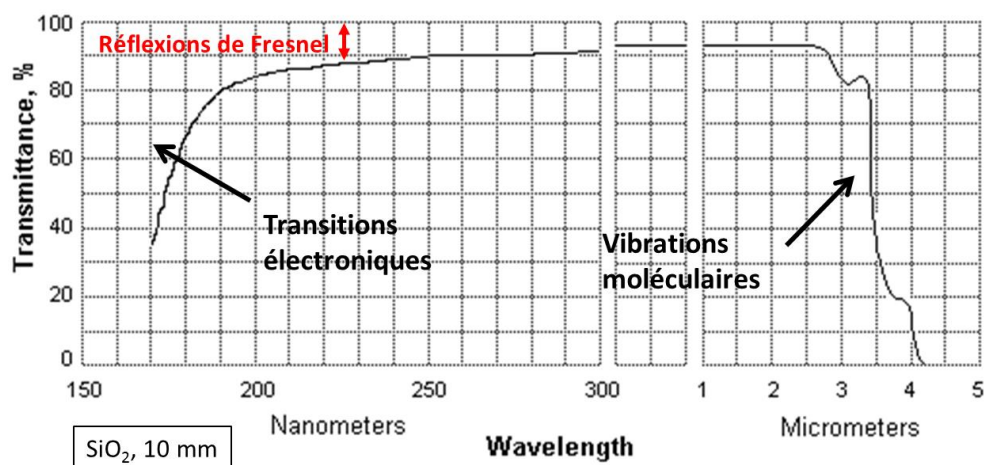


Figure I-5 : Exemple de fenêtre de transmission pour un verre de silice ⁶

La mesure de la transmission tient compte des réflexions de Fresnel. Les réflexions de Fresnel se produisent lorsque la réfraction est impliquée, c'est-à-dire quand la lumière voyage à travers une interface entre deux matériaux avec des indices de réfractifs différents. Plus la différence entre les indices de réfraction des deux matériaux est élevée, plus les pertes par réflexions de Fresnel seront élevées⁷, ce qui se traduit par une transmission plus basse. La valeur des réflexions de Fresnel est obtenue grâce à la relation suivante :

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

Avec n_1 et n_2 , les indices de réfraction des deux milieux.

Les verres d'oxyde qui ne contiennent pas d'électrons libres laissent passer largement les rayonnements. On y rencontre toutefois deux mécanismes d'absorption : les transitions électroniques et les vibrations moléculaires. Les premières limitent la transparence du côté de l'ultra-violet et les secondes du côté de l'infrarouge¹.

III.1.2. L'Ultra-Violet - Visible

La transparence d'un verre est délimitée aux courtes longueurs d'onde dans les domaines du proche ultraviolet ou du visible par l'absorption de la lumière *via* des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau. Cette absorption est intrinsèque au matériau et dépend directement des éléments chimiques le constituant. De manière très simplifiée il y a absorption lorsque l'énergie $\hbar\omega$ du photon incident permet de franchir la bande interdite (ou *bandgap*) d'énergie E_g , c'est-à-dire $\hbar\omega \geq E_g$.

A la différence des structures cristallines, il existe dans les verres des états électroniques supplémentaires au voisinage direct des bandes de valence et de conduction. Ils sont dus au désordre structural caractéristique de l'état amorphe. Ces états localisés s'ajoutent donc aux états étendus dans le phénomène d'absorption électronique. La longueur d'onde de coupure n'est alors plus la valeur unique $\hbar\omega$, mais est composée d'une distribution de longueurs d'onde autour de cette valeur, ce qui se traduit par un front d'absorption sur la mesure spectrophotométrique.

Au cours de notre étude, les spectres de transmission UV-Visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 50 (Varian).

III.1.3.L'Infrarouge

Dans un premier temps, on note que le domaine de l'infrarouge peut être divisé en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge qui dépendent du nombre d'onde (en cm^{-1}) ou de la longueur d'onde :

- La gamme de 25 à 1000 μm (400 à 10 cm^{-1}) constitue le lointain-IR (également appelé domaine de fréquence THz), où par exemple des mouvements de rotations moléculaires sont observés.
- Le moyen-IR s'étend de 2,5 à 25 μm (de 4000 à 400 cm^{-1}), où les vibrations fondamentales de molécules se produisent.
- La région de 0,8 à 2,5 μm (soit de 12500 à 4000 cm^{-1}) est appelée le proche-IR où les vibrations harmoniques se produisent.

Les vibrations de groupes moléculaires dipolaires constituent la source d'absorption du rayonnement infrarouge par un verre. On retrouve plusieurs modes de vibrations des molécules qui peuvent être concernés par ce genre de spectroscopie:

- Les modes d'élongations dans ces domaines de fréquences qui diffèrent selon les types de liaisons (symétrique ou asymétrique).
- Les modes de flexion caractéristiques des oscillations angulaires entre trois atomes.
- Ainsi que les modes de déformations qui proviennent de la torsion entre deux plans définis par quatre atomes.

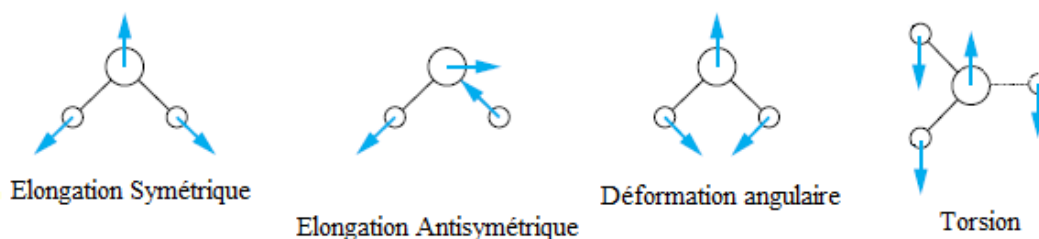


Figure I-6: Modes de vibrations

Dans les verres, le front d'absorption dans l'infrarouge est donc dépendant des vibrations des liaisons entre cations et oxygènes. Pour obtenir une fenêtre de transmission plus grande et donc

repousser ce front d'absorption dans l'infrarouge il faut prendre en compte l'influence de ces liaisons qui peut être estimé par la relation suivante :

$$\nu = 2\pi \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$$

Où ν est la fréquence vibrationnelle de liaisons, κ la force de liaisons considérée comme un ressort et μ la masse réduite des ions de la liaison cation-oxygène, que l'on peut écrire : $\mu = \frac{m_c \times m_o}{m_c + m_o}$, avec m_c la masse du cation et m_o la masse de l'oxygène.

La masse et la polarisabilité des ions entrant en jeu sont donc des facteurs essentiels qui influent sur le front d'absorption Infrarouge.

La transmission dans le moyen infrarouge est l'une des propriétés qui nous intéressent. En effet, elle caractérise les différentes familles de verres et leur transparence dans l'infrarouge, qui sera plus étendue pour les verres de chalcogénures (jusqu'à 25 μm) et dans une moindre mesure pour les fluorures (jusqu'à 7-9 μm), en comparaison à celle des verres d'oxydes conventionnel (jusqu'à 2-4 μm). La Figure I-7 présente un schéma des transmissions infrarouge des différentes familles citées.

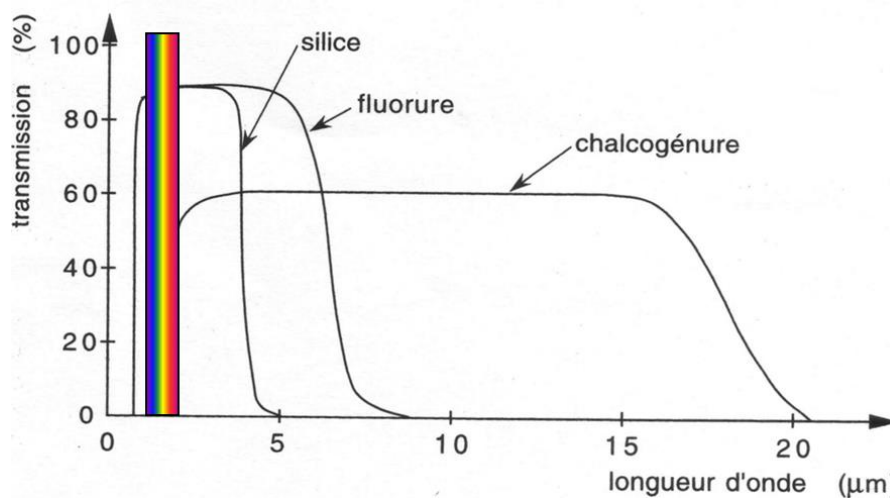


Figure I-7: Transmission caractéristique dans l'infrarouge de différentes familles de verres ⁸

Il existe des verres à base d'oxydes de métaux lourds pouvant présenter une large transparence dans l'infrarouge (jusqu'à 6-7 μm) et de hauts indices de réfraction (jusqu'à 2.0) du fait de la masse atomique et de la polarisabilité élevées des cations métalliques le constituant.

Pour notre étude, les spectres de transmission dans l'infrarouge sont enregistrés sur un spectromètre FTIR Perkin Elmer de modèle Frontier, possédant les modes MIR/FIR.

III.1.4. Réfraction et réflexion

L'indice de réfraction, noté n , est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu. Il dépend de la longueur d'onde de mesure mais aussi des caractéristiques de l'environnement dans lequel se propage la lumière.

Afin de comprendre la propagation de la lumière dans un verre et donc l'indice de réfraction, on s'intéresse à un système simple avec deux milieux homogènes isotropes d'indices de réfraction respectifs n_1 et n_2 , comme représenté sur la Figure I-8, où l'on suppose que $n_1 > n_2$. On considère un rayon lumineux incident faisant un angle i_1 avec la normale au plan tangent à la surface frontière entre les deux milieux. Ce rayon est réfléchi et réfracté si l'angle d'incidence le permet^{7,9}.

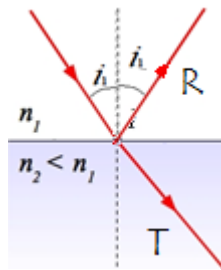


Figure I-8 : Schéma de la transmission d'un faisceau lumineux entre deux matériaux.

En effet, dans ces conditions, les lois de Descartes précisent que^{1,9} :

- le rayon réfléchi et le rayon réfracté sont dans le plan défini par le rayon incident et la normale à la surface ;
- l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence ;
- la relation entre l'angle de réfraction et l'angle d'incidence est :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$$

La réfraction est le terme scientifique qui s'applique au fléchissement de la lumière dû à la variation de l'indice de réfraction. Il y a réfraction tant que $\sin i_1 < \sin \theta = \frac{n_2}{n_1}$, soit tant que $i_1 < \theta = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$, où θ représente l'angle critique.

Lorsque $i_1 > \theta$: il y a réflexion totale.

Les mesures d'indices de réfraction peuvent être réalisées par la technique de couplage avec un prisme et sont décrites dans le chapitre 3 : Techniques expérimentales.

III.1.5. Propagation dans une fibre optique à saut d'indice

Les fibres optiques à saut d'indice sont une conséquence directe de ce qui précède. En effet, le trajet d'un rayon lumineux est régi par les principes de réflexion et réfraction dans une fibre optique, et en particulier par la réflexion interne totale. En effet, afin que le rayon se propage à l'intérieur du cœur de la fibre, il faut qu'il y ait réflexion totale à l'interface cœur-gaine. Pour permettre d'obtenir une fibre avec une bande passante la plus large possible, il est important de commencer par décrire les paramètres basiques d'acceptation de la lumière et de pertes optiques, aussi appelées atténuations.

L'une des conditions de propagation est l'inclinaison du rayon entrant dans le cœur de la fibre. Rappelons que dans le cas d'une fibre à saut d'indice, représentée dans la Figure I-9, nous avons : $n_1 > n_2$, c'est-à-dire que l'indice du cœur est supérieur à celui de la gaine.

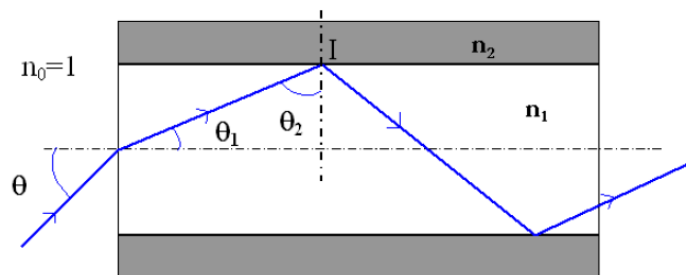


Figure I-9 : Transmission schématique dans une fibre à saut d'indice.

D'après les lois de Snell-Descartes énoncées dans le paragraphe précédent, pour qu'il y ait réflexion totale en I, il faut que l'angle d'incidence du rayon émis θ_2 soit supérieur à l'angle critique θ_c défini par $\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1}$.

En faisant un peu de géométrie élémentaire à partir de la figure précédente, cette condition sur θ_2 aboutit à une condition sur θ , à savoir :

$$\theta < \arcsin(\sqrt{n_1^2 - n_2^2})$$

Donc, pour qu'une fibre puisse transmettre un rayon lumineux, il faut que celui-ci ait un angle d'incidence inférieur à $\theta = \arcsin(\sqrt{n_1^2 - n_2^2})$, ce qui signifie qu'il doit être dans un cône de demi-angle au sommet θ . Il est alors courant d'introduire l'ouverture numérique de la fibre, notée ON , définie comme le sinus de l'angle maximum acceptable, soit :

$$ON = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$

Concernant les pertes optiques aussi appelées atténuations, nous savons que la réflexion interne n'est jamais réellement totale et qu'il se produit des pertes durant la propagation du signal. Ces pertes apparaissent pour diverses raisons^{7,10} :

- En raison de pertes intrinsèques par absorption et diffusion du matériau,
- En raison de pertes extrinsèques : micro et macro déviations, due par exemple à des défauts de surface du verre.

Les atténuations intrinsèques dépendent du matériau en lui-même et ne peuvent être totalement éliminées. Le choix du matériau est donc essentiel. Quant aux atténuations extrinsèques, le procédé de fabrication des fibres optiques est primordial pour obtenir le moins de défauts possible.

III.2. L'optique non-linéaire

III.2.1. Théorie de l'optique non-linéaire

L'optique non-linéaire est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique. En effet, en champ fort, la polarisation induite dévie du régime linéaire valable en champ faible, ce qui donne tout l'intérêt à l'utilisation des lasers. Les verres sont utilisés pour l'optique non-linéaire, puisqu'ils présentent des effets non-linéaires lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique de haute intensité.

Dans le cas où les champs électriques associés à l'onde lumineuse sont très élevés, on obtient une polarisation macroscopique du milieu diélectrique P dont une partie n'est plus linéaire avec le champ électrique E . La réponse dipolaire électrique peut alors s'écrire comme un développement limité en fonction du champ électrique E associé à l'onde lumineuse selon l'équation simplifiée ^{11,12}:

$$P = \varepsilon_0 \{ \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \}$$

Où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, et $\chi^{(n)}$ les susceptibilités électriques à l'ordre n .

On peut distinguer plusieurs parties dans la polarisation :

- La partie linéaire : $\chi^{(1)}E$, où $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité linéaire.
- La partie d'ordre deux : $\chi^{(2)}EE$, où $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité d'ordre deux
- La partie d'ordre trois : $\chi^{(3)}EEE$ où $\chi^{(3)}$ est la susceptibilité d'ordre trois...

Les susceptibilités $\chi^{(n)}$ sont des tenseurs caractéristiques du milieu matériel étudié. Ce tenseur est donc invariant par toute opération faisant partie du groupe de symétrie du milieu, ce qui entraîne que très peu sont indépendantes et beaucoup sont généralement nulles. En effet, les susceptibilités paires ($\chi^{(2n)}$) sont nulles dans le cas des matériaux isotropes et centrosymétriques. Les verres font partie de ces matériaux et ne possèdent donc pas de non-linéarité du second ordre. On s'intéresse donc à la linéarité d'ordre trois pour les verres.

Les susceptibilités présentées ici peuvent être reliées à une propriété facilement mesurable : l'indice de réfraction. En effet, il est important de noter que l'indice de réfraction (n) des verres présenté précédemment est en réalité lui aussi fonction de l'intensité de la lumière reçue et qu'il peut, dans le cas d'intensité lumineuse forte, être décrit par la formule suivante:

$$n = n_0 + n_2 I$$

Où n_0 est l'indice de réfraction linéaire, n_2 l'indice de réfraction non-linéaire, et I est l'intensité de la lumière incidente.

C'est pour cela que l'indice de réfraction augmente avec le nombre de dipôle et la polarisabilité de l'oxyde. Ainsi, dans certains verres d'oxydes, tel que la silice qui comporte de grandes quantités d'oxydes formateurs de réseaux dans leurs compositions, l'indice de réfraction sera plus faible. En effet, ils auront beaucoup d'oxygènes « pontants », de sorte qu'ils seront moins polarisables, et l'effet de la partie non-linéaire sera faible. Au contraire, l'indice de réfraction est augmenté par l'addition d'oxydes modificateurs de réseau qui apportent des oxygènes « non pontants ». Les oxydes de métaux lourds comme l'oxyde de gallium présentant une forte densité électronique vont avoir un indice de réfraction élevé.

La première susceptibilité, $\chi^{(1)}$, est reliée à l'indice de réfraction linéaire n_0 , qui est mesuré pour de faibles intensités lumineuses.

L'indice de réfraction non-linéaire n_2 est directement relié aux propriétés optiques non-linéaires, et en particulier à la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ par la relation :

$$n_2 = \frac{3\sigma\chi^{(3)}}{2n_0^2 c \epsilon_0}$$

Avec σ un terme de dégénérescence fonction de la polarisation du champ électrique

III.2.2. Non-linéarité d'ordre trois

Si l'on reprend l'équation de la polarisation du milieu, la non-linéarité d'ordre 3 y est décrite par :

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(3)} EEE$$

On voit que la susceptibilité d'ordre 3 ou $\chi^{(3)}$ permet de combiner trois champs électriques incidents (E) qui peuvent donc avoir des fréquences différentes. On note ceci $\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$, avec ω les fréquences des différents champs. Elle est donc globalement décrite comme un mélange de 4 composantes électriques, puisqu'on considère alors la réponse $\chi^{(3)}(\omega_r; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$. Selon le milieu, transparent ou absorbant, la susceptibilité d'ordre 3 peut conduire à la possibilité d'avoir une génération de troisième harmonique (GTH), un effet Kerr optique (EKO), une absorption à deux photons ou un Raman stimulé.

III.2.2.a. Milieu transparent (hors résonance) :

La génération de troisième harmonique :

Lors d'une excitation intense avec une onde monochromatique, il est possible d'observer à la fréquence triple un signal de génération de troisième harmonique (voir Figure I-10), grâce au terme $\chi^{(3)}(-3\omega; -\omega, \omega, \omega)$.

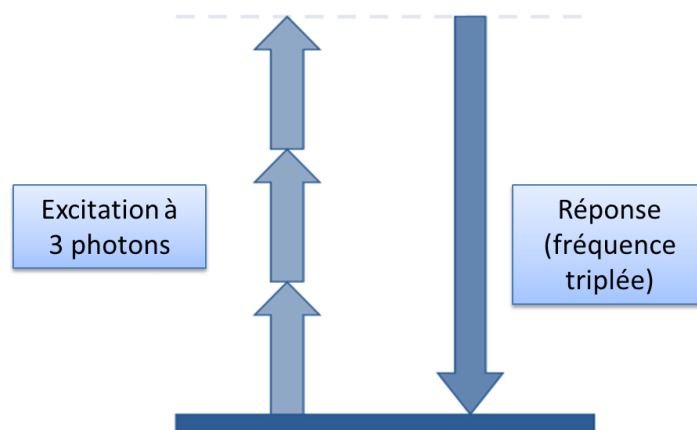


Figure I-10 : Schéma de génération de troisième harmonique

L'effet Kerr Optique :

Dans le cas dit dégénéré, où la réponse d'optique non-linéaire est observée à la même fréquence que le faisceau excitateur, c'est un terme du type $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ qui intervient. Ce terme est responsable de l'apparition de biréfringence et donc de la non-linéarité de type Kerr et se traduit par une variation de l'indice de réfraction total, n .

L'effet Kerr est à l'origine des phénomènes d'auto-focalisation qui peuvent mener par exemple à la destruction de composants optiques ou à l'auto-modulation de la phase (élargissement spectral de l'impulsion lumineuse). Cet effet Kerr est utilisé par exemple pour la propagation des ondes en régime soliton, pour l'auto-modulation de phase ou en laboratoire pour la conception de commutateurs optiques.

III.2.2.b. Milieu absorbant (résonance) :

Dans le cas des milieux absorbants, l'un des états intermédiaires correspond à un état réel électronique ou vibrationnel du matériau. C'est le cas de l'absorption à deux photons (absorption multi-photonique) ou encore de l'effet Raman stimulé qui sollicitent, tous les deux, la partie imaginaire de la susceptibilité d'ordre 3 $\chi^{(3)}$.

Absorption à deux photons :

Il s'agit de l'addition simultanée de deux photons, équivalente en énergie à un photon plus énergétique qui donnerait lieu à la même absorption. Cet effet non-linéaire comporte diverses applications comme la limitation optique ou la photo-inscription laser 3D. Le milieu reste transparent hors du point de focalisation (là où les processus linéaires dominent).

Raman stimulé :

Lorsque deux faisceaux lasers interagissent dans le matériau et présentent une différence de fréquence coïncidant à un niveau vibrationnel du matériau irradié, il devient alors possible par résonance de transférer l'intensité lumineuse d'un premier faisceau (ω_1) vers le second (ω_2). C'est le phénomène d'amplification ou de gain Raman.

Conclusion

Les verres sont des matériaux intéressants pour les applications photoniques. En effet, contrairement aux cristaux, les verres sont aisé à fabriquer et à mettre en forme. D'autre part, leur structure spécifique leur octroie des propriétés de transparence ainsi que des propriétés d'optique non-linéaire recherchées pour les applications en photonique. Cependant certaines catégories de verres sont plus aptes à apporter un compromis entre les propriétés de transparences recherchées et les propriétés d'optique non-linéaire. On peut citer les verres d'oxydes et plus particulièrement les verres d'oxydes de métaux lourds. En effet, ceux-ci permettent à la fois d'obtenir des longueurs d'ondes de coupures de transmission éloignées dans l'Infrarouge, mais apportent aussi en général un indice de réfraction élevé, qui implique potentiellement des propriétés optiques non-linéaires. On va donc s'intéresser à ces verres d'oxydes, et plus particulièrement à des verres composés d'oxyde de gallium.

Références

- (1) Barton, J.; Guillemet, C.: *Le verre: Science et technologie*, 2005.
- (2) Jean, P.: Verres Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur États de la matière 2001*, base documentaire : TIB109DUO.
- (3) Zarzycki, J.: *Les verres et l'état vitreux*; Masson, 1982.
- (4) Ojovan, M. I.: Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides. *Advances in Condensed Matter Physics 2008*, 2008.
- (5) Zachariasen, W. H.: The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society 1932*, 54, 3841-3851.
- (6) Alkor: Fused Silica windows. 2014.
- (7) Elliott, B.; Gilmore, M.: 2 - Optical fiber theory. In *Fiber Optic Cabling (Second Edition)*; Elliott, B., Gilmore, M., Eds.; Newnes: Oxford, 2002; pp 11-53.
- (8) El Amraoui, M.: *Fibres Optiques Microstructurées Chalcogénures Fortement Non Linéaires à base de As₂S₃: vers de Nouvelles Sources Supercontinuum Infrarouges*. Université de Bourgogne, 2012.
- (9) Michel, H.: Optique géométrique. *Techniques de l'ingénieur Optique instrumentale 1981*, base documentaire : TIB449DUO.
- (10) Philippe, D.: Mesures sur fibres optiques. *Techniques de l'ingénieur Télécommunications optiques 2004*, base documentaire : TIB454DUO.
- (11) Isabelle, L.: Optique non linéaire quadratique. *Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'optique 1997*, base documentaire : TIB450DUO.
- (12) Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G.: Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters 1961*, 7, 118-119.

II. Chapitre 2 - Les verres à base d'oxyde de gallium

II. Chapitre 2 - Les verres à base d'oxyde de gallium	29
Introduction	31
I. Les oxydes de métaux lourds pour les verres.....	31
I.1. Les verres tellurites	32
I.2. Les verres à base de PbO et Bi ₂ O ₃	32
I.3. Les verres de métaux de transition	33
I.4. Les verres germanates	33
II. L'oxyde de gallium: Ga₂O₃	34
III. Structure et stabilité des verres composés d'oxyde de gallium	35
III.1. Comportement structural du Ga ₂ O ₃	35
III.2. Formation et stabilité des verres composés de Ga ₂ O ₃	37
IV. Influence de l'oxyde de gallium sur les propriétés des verres.	40
IV.1. Densité / Volume molaire	40
IV.2. Propriétés thermiques.....	41
IV.3. Propriétés optiques	42
V. L'oxyde de gallium : formateur de verre ou composé de systèmes complexes ..	44
V.1. Les verres gallates	44
V.2. Les systèmes complexes.....	44
VI. Applications industrielles des verres composés d'oxyde de gallium	45
Conclusion.....	46
Références	47

Introduction

Comme nous avons pu le voir précédemment, les verres d'oxydes, et plus particulièrement les verres d'oxydes de métaux lourds, peuvent être de bons matériaux pour la photonique. Ceux-ci seront mis en avant dans la première partie du chapitre. Parmi ces oxydes de métaux lourds, l'oxyde de gallium, considéré comme un oxyde intermédiaire et qui joue le rôle de formateur lorsqu'il est associé à d'autres éléments, s'avère être un bon candidat pour la réalisation de compositions vitreuses. La suite du document sera consacré à l'état de l'art en matière de verres utilisant l'oxyde de gallium à la fois comme dopant, mais aussi en utilisant l'oxyde de gallium comme composant principal du verre. La structure et les propriétés de ces verres seront exposées. Finalement, les systèmes vitreux choisis pour être étudiés dans la suite de ce travail seront présentés.

I. Les oxydes de métaux lourds pour les verres

Les verres d'oxydes de métaux lourds ont suscité depuis les années 1990 un intérêt important pour des applications spécifiques mais également dans un cadre purement académique. En effet, ils sont utilisés dans la mise en œuvre d'instruments optiques de précision (lentilles, objectifs), ils jouent aussi le rôle de filtre (verre de protection UV) ou de guide d'onde pour la transmission des signaux ^{1,2}.

Le principal intérêt des verres d'oxydes de métaux lourds réside dans la possibilité d'éloigner le front d'absorption loin dans l'infrarouge du fait de la masse atomique élevée et de la haute polarisabilité de leurs éléments constitutifs (voir chapitre 1)².

Les verres d'oxydes de métaux lourds se composent essentiellement des oxydes suivants: PbO , WO_3 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 . Quatre familles de verres d'oxydes de métaux lourds sont présentées ci-après : les verres tellurites, les verres à base d'oxyde de plomb et d'oxyde de bismuth, les verres d'oxydes de transition et les verres germanates ^{2,3}.

1.1. Les verres tellurites

Les verres à base d'oxyde de tellure ont un intérêt pour les applications dans le proche infrarouge du fait de leur domaine théorique de transmission allant de 0,3 à 5 μm et de leur forte non-linéarité optique comparée à la silice ³. Ils représentent aussi un des meilleurs compromis entre la non-linéarité optique et le seuil de dommage laser parmi les systèmes potentiels de verres inorganiques ⁴. Berthereau *et al.* ont montré que l'évolution de l'indice de réfraction non-linéaire est à la fois liée à la quantité de TeO_2 et à la nature de l'oxyde modificateur introduit dans la matrice vitreuse ⁵.

1.2. Les verres à base de PbO et Bi₂O₃

Beck et Taylor⁶ ont utilisé les verres à base de PbO et Bi_2O_3 présentant des indices de réfraction élevés, supérieur à 2,1. En effet, l'indice de réfraction augmente généralement avec la quantité d'oxyde de plomb ou/et de bismuth. Ces verres ont aussi des fronts d'absorption dans l'infrarouge allant jusque 6,5 μm pour une épaisseur de 2 mm ². Dimitrov *et al.* ont mis en évidence dans les systèmes PbO- SiO_2 et PbO- Bi_2O_3 une évolution de la susceptibilité électrique d'ordre 3 avec un taux croissant en plomb ⁷.

Les verres du système PbO- Bi_2O_3 - Ga_2O_3 présentent des indices non-linéaires élevés de l'ordre de $12 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ à 633 nm comparé à un verre de silice dont l'indice non-linéaire est de l'ordre de $3,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ ⁸.

1.3. Les verres de métaux de transition

Les verres contenant des oxydes de métaux de transition de configuration électronique d^0 (par exemple : TiO_2 , Nb_2O_5 ,...) présentent des indices linéaires et non-linéaires dont les valeurs augmentent avec la concentration de ces oxydes.

Une étude systématique réalisée par Vogel *et al.* sur des verres SiO_2 - Na_2O - Nb_2O_5 - TiO_2 révèle que ⁹ : l'indice non-linéaire n_2 est dominé par la concentration en Nb_2O_5 ou en TiO_2 . Mais aussi, qu'à concentration égale en Nb_2O_5 , TiO_2 ou $(Nb_2O_5 + TiO_2)$, les indices non-linéaires évoluent comme ci-dessous : $n_2(Ti) > n_2(Ti+Nb) > n_2(Nb)$.

1.4. Les verres germanates

Les verres germanates offrent plus de transparence dans le domaine du spectre visible jusqu'au proche IR. En effet, ces verres transmettent à des longueurs d'onde plus élevées par rapport aux verres de borate, phosphate et silicate puisque la masse atomique du germanium est plus élevée ¹⁰⁻¹².

Henderson *et al.* ont étudié les verres de germanates alcalins, avec divers oxydes d'alcalins tels que Na_2O , K_2O , Cs_2O , et Rb_2O , dans le but de définir leur structure ¹³.

Nassau *et al.* ont étudié les systèmes PbO - Bi_2O_3 - GeO_2 et Ti_2O - PbO - GeO_2 pour établir quelles compositions de verres permettront de fabriquer des guides d'onde optique à très faible perte ^{14,15}.

L'oxyde de gallium est souvent associé en petite quantité aux verres d'oxydes de métaux lourds, pour ses propriétés stabilisatrices mais aussi parce que les propriétés des verres ne sont que très peu impactées puisqu'il s'agit aussi d'un oxyde de métal lourd.

II. L'oxyde de gallium: Ga_2O_3

L'oxyde de gallium Ga_2O_3 est un oxyde de métal lourd présent dans la nature en association avec les oxydes de zinc, de germanium ou d'aluminium.

Sous forme cristallisée, l'oxyde de gallium peut présenter jusqu'à cinq structures différentes. Parmi celles-ci, il prend le plus couramment la structure monoclinique, qui est désignée par β ¹⁶. La structure du $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est présentée dans la Figure II-1.

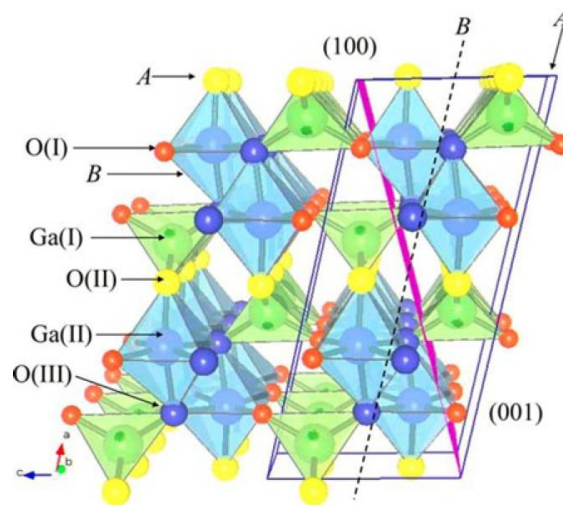


Figure II-1 : Structure de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ¹⁷

Dans la structure monoclinique, l'ion gallium se trouve à la fois dans des sites tétraédriques et octaédriques^{16,17}.

Sous forme cristallisée, l'oxyde de gallium est intéressant pour des applications photoniques telles que les photodiodes, ou encore des transistors transparents sous forme de films. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est en effet un oxyde semi-conducteur avec un band-gap à 4,8 eV qui permet d'obtenir des transparences dans l'ultra-violet profond. L'oxyde de gallium possède un indice de réfraction de 1,8 à 1,9 ce qui en fait un bon candidat pour des applications comme des films anti-réflexion pour des semi-conducteurs^{18,19}.

Lorsque l'oxyde de gallium est majoritaire dans les verres, ces verres sont qualifiés de gallates. Plusieurs études exploratoires ont été réalisées sur différents systèmes d'oxydes dans la littérature. Les principaux résultats sont exposés dans les parties suivantes.

III. Structure et stabilité des verres composés d'oxyde de gallium

III.1. Comportement structural du Ga_2O_3

Un modèle du comportement structural de l'oxyde de gallium dans des verres de silice est proposé par Doweidar *et al.* Dans celui-ci, Ga_2O_3 est présent dans le verre principalement sous la forme de tétraèdres $[\text{GaO}_4^-]$, alors considérés comme formateurs de réseau. Dans ce cas, l'excès de charge négative des tétraèdres $[\text{GaO}_4^-]$ doit être compensé par la charge positive d'un autre oxyde. Lorsque la quantité de Ga_2O_3 est trop élevée et que la charge négative ne peut plus être compensée : l'excès de Ga_2O_3 pénètre dans la structure sous forme d'unités $[\text{GaO}_6]$, donc comme modificateur ^{11,20}.

Les unités structurales de base de Ga_2O_3 ²¹ sont représentés dans la Figure II-2.

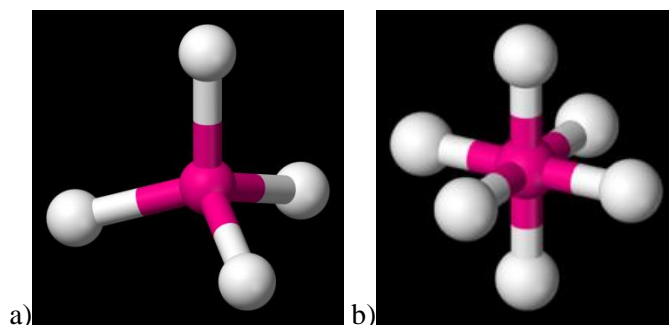


Figure II-2: a) Représentation de l'unité $[\text{GaO}_4^-]$, b) Représentation de l'unité $[\text{GaO}_6]$.

Le rôle structural de Ga_2O_3 est similaire à celui d' Al_2O_3 . L'oxyde de gallium est souvent comparé à l'oxyde d'aluminium en raison de leurs comportements structuraux similaires ²². Ces deux oxydes ne possèdent pas suffisamment d'oxygènes pour former un réseau tétraédrique. Les cations Ga^{3+} *et al.* ³⁺ se coordonnent à quatre atomes d'oxygène s'il y en a suffisamment provenant des oxydes modificateurs du verre. Dans les verres de silice, Al_2O_3 s'associe avec une quantité équivalente d'oxydes alcalins R_2O pour former des tétraèdres de $[\text{AlO}_4^-]$: la transformation a lieu pour un ratio de deux tétraèdres pour chaque molécule de R_2O . On peut considérer que Ga_2O_3 montre le même comportement dans les verres de silice. En revanche, les tétraèdres $[\text{AlO}_4^-]$ sont incorporés dans la structure uniquement en créant des oxygènes pontants, alors que les tétraèdres $[\text{GaO}_4^-]$ peuvent former des oxygènes non-pontants en présence d'une concentration suffisante en oxydes modificateurs, ce qui peut fragiliser le réseau ²³.

Dans les systèmes où il y a déjà un formateur de réseau, autre que l'oxyde de silicium, tel que $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, Sakka *et al.* concluent que l'ion gallium est présent principalement sous forme de tétraèdres pour des quantités inférieures à 30 mol%^{11,23-26}.

Pour les systèmes où il existe déjà des formateurs de réseau sous la forme de tétraèdres, l'ajout d'oxyde de gallium est censé conduire à une alternance des unités d'oxydes dans le réseau comme pour le système $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Ici $[\text{GaO}_4]^-$ entre dans le réseau du verre et réalise une alternance avec les tétraèdres de $[\text{BO}_4]^-$, comme représenté sur la Figure II-3²⁷.

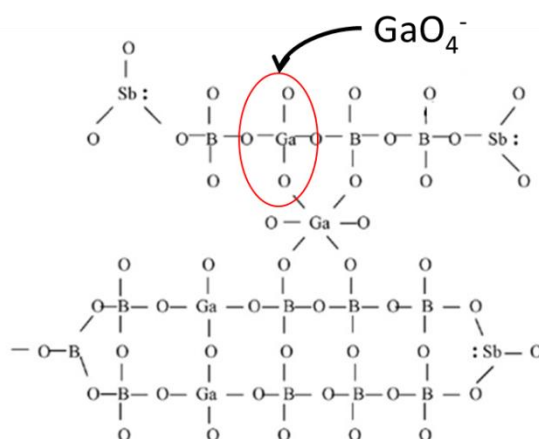


Figure II-3: Représentation de la structure du verre dans le système $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ²⁷

Il est admis que Ga_2O_3 agit comme un composant intermédiaire qui facilite la formation de verre pour une gamme de concentration donnée, en raison de sa préférence pour le rôle de formateur de réseau²⁸.

III.2. Formation et stabilité des verres composés de Ga_2O_3

On peut classer les systèmes en fonction de la quantité d'oxyde de gallium introduite. Il y aura alors trois catégories de verres :

- Les verres contenant un oxyde formateur et très peu d'oxyde de gallium, pour lesquels, comme vu pour la structure des verres, l'oxyde de gallium sera considéré comme un modificateur (catégorie I).
- Les verres contenant un oxyde formateur et des quantités d'oxyde de gallium variant sur des plages de concentration assez grandes (catégorie II).
- Et les verres contenant uniquement l'oxyde de gallium comme oxyde formateur (catégorie III).

Le Tableau II-1 et le Tableau II-2 présentent respectivement les systèmes vitreux binaires et ternaires explorés, ainsi que la teneur maximale en Ga_2O_3 pouvant être incorporée dans le verre.

Catégorie	Systèmes binaires	Quantité maximum de Ga_2O_3
I	Ga_2O_3 - TeO_2	De 7,5 à 35 mol% ²⁹
II	Ga_2O_3 - P_2O_5	40 mol% ²¹
III	Ga_2O_3 - K_2O	Seulement 70 mol% étudié ³⁰
	Ga_2O_3 - PbO	De 20 à 30 mol% ³⁰
	Ga_2O_3 - Cs_2O	De 45 à 70 mol% ³⁰
	Ga_2O_3 - CaO	De 33,3 à 55,7 mol% ³⁰
	Ga_2O_3 - SrO	De 40 à 53 pds% ³⁰
	Ga_2O_3 - BaO	De 32 à 70 mol% ³⁰
	Ga_2O_3 - La_2O_3	De 55 à 95 mol% étudié ³⁰
	Ga_2O_3 - Li_2O	50 mol% ³⁰

Tableau II-1: Résumé de l'état de l'art des systèmes binaires

Catégorie	Systèmes ternaires	Quantité maximum de Ga_2O_3
I	Li_2O - B_2O_3 - Ga_2O_3	Etudié jusqu'à 10 mol% ²⁰
	TeO_2 - TiO_2 - Ga_2O_3	Etudié jusqu'à 20 mol% ¹¹
	CaO - Al_2O_3 - Ga_2O_3	10 mol% ¹¹
	PbO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3	Voir Figure II-4b
	CdO - Bi_2O_3 - Ga_2O_3	Voir Figure II-4a
	alkali- Bi_2O_3 - Ga_2O_3	Voir Figure II-4c
II	TiO_2 - PbO - Ga_2O_3	60 mol% ¹¹
	Nb_2O_5 - PbO - Ga_2O_3	60 mol% ¹¹
	WO_3 - PbO - Ga_2O_3	60 mol% ¹¹
	alkali- GeO_2 - Ga_2O_3	15 mol% ^{31,32}
III	/	/

Tableau II-2: Résumé de l'état de l'art des systèmes ternaires

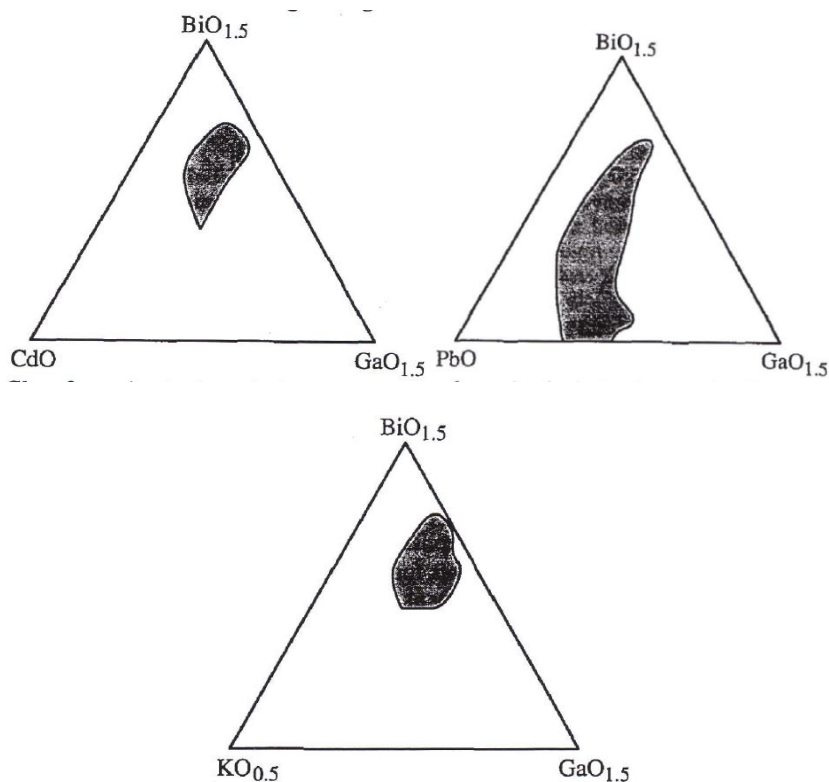


Figure II-4 : Zone de formation vitreuse des systèmes (a) CdO-BiO_{1,5}-GaO_{1,5} (b) PbO- BiO_{1,5}-GaO_{1,5} (c) KO_{0,5}- BiO_{1,5}-GaO_{1,5}¹¹

En petites quantités, l'oxyde de gallium permet d'obtenir des verres en les combinant avec beaucoup d'oxydes, tels que TeO₂. Pour des compositions contenant plus de deux oxydes, l'ajout de petites quantités d'oxyde de gallium permet d'augmenter la stabilité des verres, par exemple pour le système TeO₂-TiO₂-Ga₂O₃³⁰.

Cependant, l'obtention de verres avec de l'oxyde de gallium en plus grande quantité se révèle plus délicate. Pour des systèmes comme CaO-Ga₂O₃-Al₂O₃, la zone de vitrification est très étroite avec un maximum de 25 mol% de Ga₂O₃ incorporable, comme l'illustre le diagramme ternaire présenté ci-dessous (Figure II-5)²⁴.

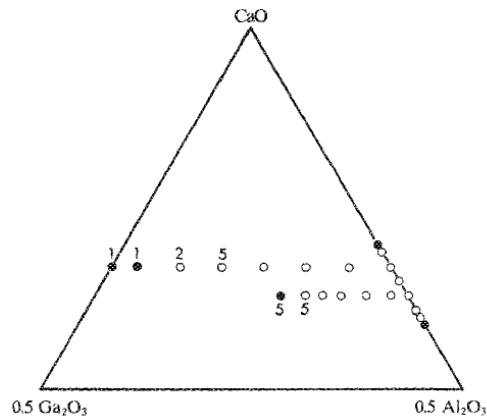


Figure II-5: Pseudo ternaire CaO-Ga₂O₃-Al₂O₃²⁴ (les symboles blancs représentent les verres, les symboles noirs représentent les échantillons partiellement cristallisés).

La capacité à former un verre avec de l'oxyde de gallium est expliquée par le fait que les atomes d'oxygène doivent fournir une charge négative suffisante pour compenser la charge des ions Ga³⁺. De fait, la quantité d'oxyde de gallium dépasse rarement les 55 mol%, avec des techniques de trempe classiques. Mais dans certaines conditions, le gallium peut tout de même être incorporé jusqu'à 70 mol% ; on peut notamment citer le système CaO-Ga₂O₃ dans lequel de petites quantités de verre avec 70 mol% de Ga₂O₃ peuvent être obtenues. Quelques verres peuvent se former dans les systèmes binaires combinant l'oxyde de gallium avec des oxydes modificateurs. L'oxyde de gallium est alors le formateur de réseau et est présent en quantités élevées.

Il est cependant possible de former des verres contenant une quantité d'oxyde de gallium intermédiaire lorsque la charge de l'ion gallium est suffisamment compensée, en particulier les verres contenant PbO ou Bi₂O₃.

Pour conclure, l'aptitude à la vitrification d'un système donné est étroitement liée aux oxydes qui le composent, mais aussi au mode de préparation. D'après les études présentées, pour des trempes classiques, il est difficile d'incorporer une grande quantité de Ga₂O₃ puisqu'il faut la présence d'un autre formateur de réseau. Nos systèmes devront donc contenir un oxyde formateur pour pouvoir obtenir une vitrification aisée²³.

IV. Influence de l'oxyde de gallium sur les propriétés des verres.

IV.1. Densité / Volume molaire

L'ajout d'oxyde de gallium augmente la densité lorsqu'il est plus lourd que l'oxyde qu'il remplace, comme pour le système $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ ³³. On peut citer aussi le cas du système d'oxydes suivant : $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (comme le montre la Figure II-6)²⁴.

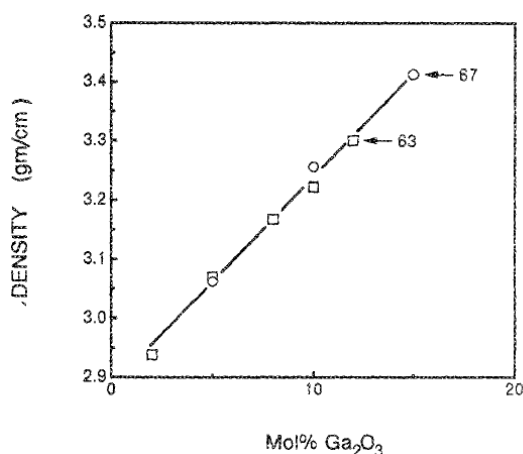


Figure II-6: Densité de $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la quantité de Ga_2O_3 (la quantité de CaO est fixe pour chaque série et est indiquée sur la figure).²⁴

Dans ce système, l'oxyde de gallium remplace l'oxyde d'aluminium qui comme expliqué précédemment a un comportement similaire. Pour un comportement structural similaire, on voit que la densité augmente avec l'ajout de l'oxyde de gallium.

L'ajout d'oxyde de gallium diminue la densité si l'oxyde qu'il remplace a une masse supérieure telle que pour PbO et In_2O_3 . On présente par exemple dans la Figure II-7, l'évolution de la densité dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ²¹ lorsque l'oxyde de gallium remplace l'oxyde de plomb.

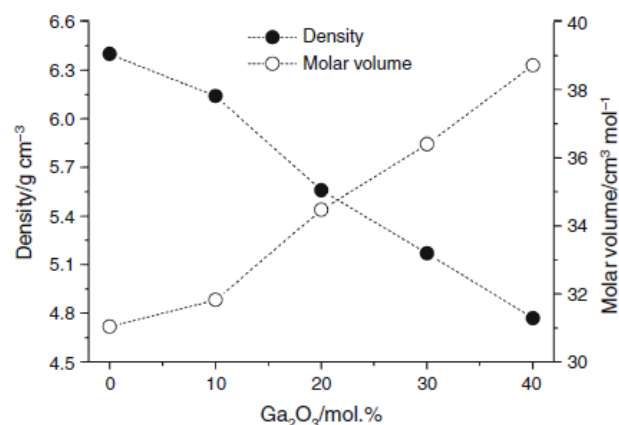


Figure II-7: Variations de la densité et du volume molaire dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ en fonction de la quantité de Ga_2O_3 .²¹

IV.2. Propriétés thermiques

Les effets de l'introduction d'oxyde de gallium en tant que modificateur vitreux sur les propriétés thermiques sont résumés dans le Tableau II-3 pour différentes compositions.

Systèmes	Oxyde remplacé par Ga_2O_3	Effet sur T_g	Effet sur T_c	Effet sur ΔT
$\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ ³⁰	PbO	+	+	
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ ²⁶	PbO	+	+	+
$\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^{30,34,35}	PbO	+		+
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ²⁵	Ratio $\text{La}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2$ constant	-		
$\text{R}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ²⁷	Bi_2O_3	+	+	
$\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ³⁶	Sb_2O_3	+		+
$\text{Li}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ²⁰	B_2O_3	-		
$\text{BaO-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ²³	In_2O_3	-		
$\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ³⁷	Al_2O_3	+		

Tableau II-3: Effet de la substitution par l'oxyde de gallium sur les propriétés thermiques des verres

Dans la plupart des cas, la température de transition vitreuse (T_g) augmente, comme pour $\text{R}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, mais elle peut aussi diminuer comme pour le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ²³. On peut

noter que pour des comportements similaires entre Al_2O_3 et Ga_2O_3 , l'oxyde de gallium augmentera la T_g , ce qui suppose une plus haute polymérisation du réseau.

Ces effets sur la T_g sont dus à des changements structuraux induits par la modification de la composition. En particulier, les changements de la T_g peuvent être liés aux changements dans le nombre de liaisons ou dans la force des liaisons.

Pour la stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation du verre ΔT , qui dépend de T_g et de T_x ($\Delta T = T_x - T_g$). Citons par exemple le ΔT qui diminue pour Bi_2O_3 - B_2O_3 - Ga_2O_3 , où B_2O_3 est substitué par Ga_2O_3 (voir Figure II-8) ²⁵

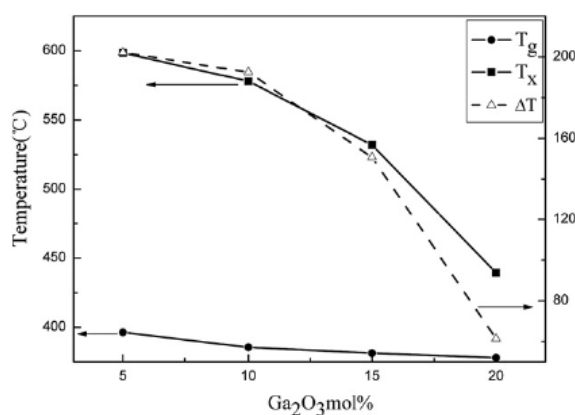


Figure II-8: Variation de T_g , T_c et T_m dans le système $x\text{Ga}_2\text{O}_3$ -(70-x) PbO -30 P_2O_5 en fonction de la quantité de Ga_2O_3

21

Pour conclure, il est difficile de prédire si l'oxyde de gallium aura un effet positif sur les propriétés thermiques, puisqu'il s'agit d'un oxyde intermédiaire qui, selon le système, renforcera le réseau ou le fragilisera.

IV.3. Propriétés optiques

Dans des systèmes contenant de l'oxyde de bore comme: Bi_2O_3 - B_2O_3 - Ga_2O_3 , où B_2O_3 est substitué par Ga_2O_3 entre 5 à 20 mol%, l'indice de réfraction augmente en raison de la plus forte polarisabilité de Ga_2O_3 .²⁵

Pour le système CaO - Al_2O_3 - Ga_2O_3 , la longueur d'onde de coupure IR se déplace de 5,95 à 6,5 μm lorsque Ga_2O_3 remplace Al_2O_3 . L'indice de réfraction de ces verres augmente linéairement quand Ga_2O_3 remplace Al_2O_3 et CaO , car la taille du cation et son nombre d'électrons donnent lieu à un

phénomène d'écrantage des électrons périphériques ce qui augmente la polarisabilité donc l'indice de réfraction par rapport aux liaisons Al-O²⁹.

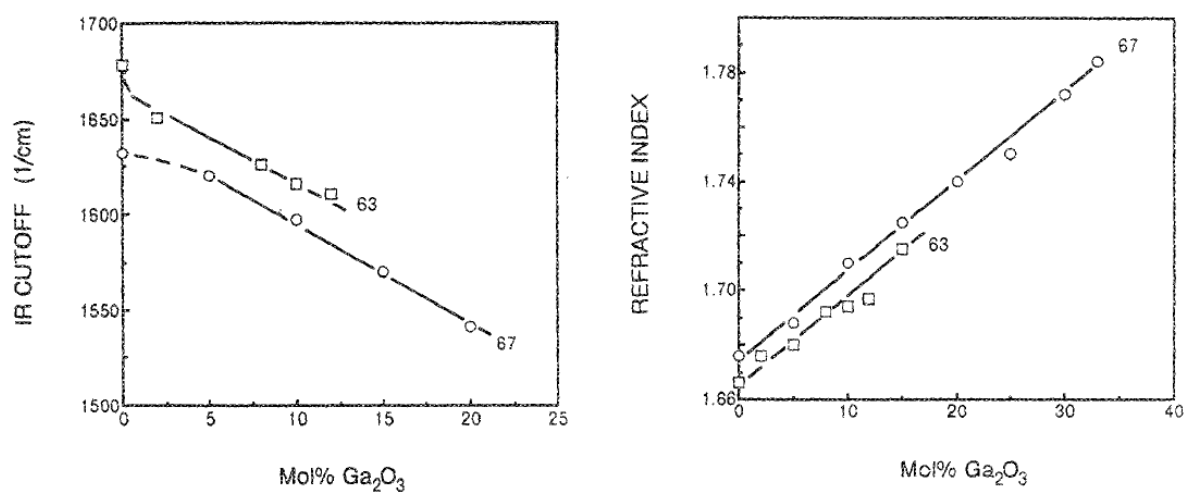


Figure II-9: Coupure IR et indice de réfraction du système CaO-Ga₂O₃-Al₂O₃ en fonction de Ga₂O₃ (la quantité en CaO est indiquée sur la figure pour chaque série)²⁰

De façon générale, l'introduction de Ga₂O₃ lorsqu'il est substitué à l'oxyde de bore ou d'aluminium permet d'augmenter l'indice de réfraction et d'étendre la fenêtre de transmission dans l'infrarouge.

V. L'oxyde de gallium : formateur de verre ou composé de systèmes complexes

V.1. Les verres gallates

Hoaglin *et al.* ont étudié les propriétés du système $K_2O-La_2O-Ga_2O_3$ ³⁸. Le Tableau II-4 fournit des exemples de compositions avec les densités et les propriétés optiques respectives.

K_2O (pds%)	La_2O_3 (pds%)	Ga_2O_3 (pds%)	Densité ($g.cm^{-3}$)	Indice de réfraction	IR (μm)	UV (nm)
10,7	19,4	71,7	4,470	1,75	6,21	313
7,8	25,3	68,7	4,790	1,79	6,12	314

Tableau II-4: Compositions en poids% et propriétés du système $K_2O-La_2O-Ga_2O_3$

Pour des verres gallates, la densité avoisine les $4,5 g/cm^3$. Dans le cadre des propriétés optiques qui nous intéressent, ces verres atteignent des indices de réfraction de 1,75, mais ils ont surtout une transmission dans le proche infrarouge jusqu'à $6,2 \mu m$. Pour le système $CaO-Ga_2O_3$, l'indice de réfraction augmente avec la quantité de Ga_2O_3 jusqu'à 1,8.¹¹

V.2. Les systèmes complexes

D'autres verres germanates ont pu être étudiés en particulier des verres de gallogermanates de lanthane, dont les propriétés ont été étudiées par Haw *et al.*^{39,40}. Ils démontrent que ces verres de gallogermanates de lanthane permettent une transmission dans l'infrarouge allant jusqu'à $8 \mu m$, et que pour un ratio Ga_2O_3/GeO_2 constant : l'oxyde de lanthane améliore la transmission dans l'infrarouge. L'indice de réfraction obtenu pour ce type de verre est d'environ 1,8⁴⁰.

D'après Zelmon et Higby *et al.*, les verres gallogermanates de baryum peuvent atteindre un indice de réfraction élevé de l'ordre de 1,78 pour des longueurs d'onde de l'ordre de $600 nm$, pour une fenêtre de transmission comprise entre $0,25$ et $5 \mu m$ ^{10,41}, ainsi que des températures caractéristiques de transition vitreuse aux alentours de $660 ^\circ C$ ^{10,12}.

Dans les systèmes $MO_x-PbO-GaO_{1,5}$, où $M = Ti, Nb$ or W ; la longueur d'onde de coupure dans l'UV-Vis est situé aux alentours de $500 nm$ et un front d'absorption infrarouge compris entre $6,9$ et $7,9 \mu m$.³⁷

VI. Applications industrielles des verres composés d'oxyde de gallium

Certains verres composés d'oxyde de gallium ont permis des développements économiques allant du dépôt de brevet jusqu'à leur utilisation dans l'industrie.

On retrouve par exemple des verres du système $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ^{34,35}, qui permettent d'obtenir des fenêtres de transmission allant jusqu'à 8 μm dans le moyen Infrarouge. De plus, ces verres possèdent des indices de réfraction supérieurs à 2,4. De même, les verres de compositions $\text{R}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ avec $\text{R} = \text{K}$ ou Na ⁴² présentent un intérêt vis-à-vis de la transmission dans l'infrarouge avec des possibilités de transmission jusqu'à 7 μm tout en étant thermiquement et chimiquement stables. Les verres du système $\text{K}_2\text{O-La}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ ³⁸ transmettent jusqu'à 6 μm et possèdent un indice de réfraction de 1,8. Ce sont des valeurs assez élevées pour des verres d'oxydes qui permettent d'envisager l'utilisation de ces verres pour des applications dans l'Infrarouge, en particulier des fibres pour le guidage de la lumière.

Les verres de gallogermanates de baryum trouvent des applications comme composant passif dans les systèmes laser à haute énergie³², pour la réalisation de dômes pour l'aérospatiale⁴³ mais aussi pour le développement de fibre optique dans l'infrarouge⁴⁴. Les fibres permettent en particulier d'avoir une transmission jusqu'à 4 μm ⁴⁵.

Conclusion

De ces études, il ressort que Ga_2O_3 agit comme un oxyde intermédiaire qui peut s'insérer dans le réseau sous la forme d'unités $[\text{GaO}_6]$ ou $[\text{GaO}_4]$, selon la quantité d'oxyde de gallium présent dans le réseau vitreux.

Ga_2O_3 a tendance à augmenter la densité du verre. Il est cependant plus difficile de voir un effet sur les propriétés thermiques, à cause de son comportement d'oxyde intermédiaire. Ga_2O_3 permet d'augmenter l'indice de réfraction et d'étendre la fenêtre de transparence dans l'infrarouge.

Ces matériaux sont également intéressants pour les propriétés optiques non-linéaires puisque le Ga_2O_3 présentent une polarisabilité et une hyperpolarisabilité significative ¹¹. Ils présentent également une faible énergie de phonons qui les rend intéressants comme matrice hôte pour des ions de terres rares dans le cadre des applications pour laser.

Des verres composés d'oxyde de gallium binaires et ternaires ont été étudiées et leurs propriétés sont décrites dans la littérature ^{11,46,47}. Les verres composés d'oxyde de gallium offrent un compromis entre leur coupure infrarouge autour de 6 microns et une stabilité suffisante pour des applications optiques ²⁶, en utilisant les techniques de formation de verre traditionnelles.

A partir de l'étude bibliographique réalisée, plusieurs systèmes vitreux à base de gallates ont été sélectionnés afin d'être explorés et étudiés dans le cadre de cette thèse :

- $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$, afin d'augmenter la stabilité et la polarisabilité de NaPO_3 .
- $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$, afin d'obtenir des verres avec un front d'absorption éloigné dans le proche infrarouge et la possibilité de fibrer les verres.

Le chapitre suivant met en avant les méthodes de mesures utilisées dans les études décrites par la suite.

Références

- (1) Guo, Y.; Tian, Y.; Zhang, L.; Hu, L.; Zhang, J.: Erbium doped heavy metal oxide glasses for mid-infrared laser materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, 377, 119-123.
- (2) Dumbaugh, W. H.; Lapp, J. C.: Heavy-Metal Oxide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **1992**, 75, 2315-2326.
- (3) Jeansannetas, B.; Blanchandin, S.; Thomas, P.; Marchet, P.; Champarnaud-Mesjard, J. C.; Merle-Méjean, T.; Frit, B.; Nazabal, V.; Fargin, E.; Le Flem, G.; Martin, M. O.; Bousquet, B.; Canioni, L.; Le Boiteux, S.; Segonds, P.; Sarger, L.: Glass Structure and Optical Nonlinearities in Thallium(I) Tellurium(IV) Oxide Glasses. *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 146, 329-335.
- (4) Fargin, E.; Berthereau, A.; Cardinal, T.; Le Flem, G.; Ducasse, L.; Canioni, L.; Segonds, P.; Sarger, L.; Ducasse, A.: Optical non-linearity in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 203, 96-101.
- (5) Berthereau, A.: Matériaux vitreux pour l'optique non linéaire : étude de verres à base d'oxyde de tellure à fort effet Kerr optique ; le phénomène de génération de seconde harmonique dans un verre. 1995.
- (6) Beck, W. R.; Taylor, N. W.: High-index glass elements. Google Patents, 1955.
- (7) Dimitrov, V. V.; Kim, S.-N.; Yoko, T.; Sakka, S.: Third Harmonic Generation in PbO-SiO₂ and PbO-B₂O₃ Glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1993**, 101, 59-63.
- (8) Vogel, E. M.: Glasses as Nonlinear Photonic Materials. *Journal of the American Ceramic Society* **1989**, 72, 719-724.
- (9) Vogel, E. M.; Kosinski, S. G.; Krol, D. M.; Jackel, J. L.; Friberg, S. R.; Oliver, M. K.; Powers, J. D.: Structural and optical study of silicate glasses for nonlinear optical devices. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1989**, 107, 244-250.
- (10) Bayya, S. S.; Harbison, B. B.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D.: BaO • Ga₂O₃ • GeO₂ glasses with enhanced properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 212, 198-207.
- (11) Lapp, C. J.; Dumbaugh, H. W.: Gallium oxide glasses. *Key engineering materials* **1994**, 94-95, 257-278.
- (12) Higby, P. L.; Aggarwal, I. D.: Properties of barium gallium germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 163, 303-308.
- (13) Henderson, G. S.; Soltay, L. G.; Wang, H. M.: Q speciation in alkali germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, 356, 2480-2485.
- (14) Nassau, K.; Chadwick, D. L.: Glass-Forming Systems Involving GeO₂ with Bi₂O₃, Ti₂O, and PbO. *Journal of the American Ceramic Society* **1982**, 65, 486-491.
- (15) Wood, D. L.; Nassau, K.; Chadwick, D. L.: Optical properties of new oxide glasses with potential for long-wavelength optical fibers. *Appl. Opt.* **1982**, 21, 4276-4279.
- (16) Yoshioka, S.; Hayashi, H.; Kuwabara, A.; Oba, F.; Matsunaga, K.; Tanaka, I.: Structures and energetics of Ga₂O₃ polymorphs. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, 19, 346211.
- (17) Hommerding, E.: Characterization of Ga₂O₃ Single Crystal and Thin Film.
- (18) Galazka, Z.; Irmscher, K.; Uecker, R.; Bertram, R.; Pietsch, M.; Kwasniewski, A.; Naumann, M.; Schulz, T.; Schewski, R.; Klimm, D.; Bickermann, M.: On the bulk β-Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth* **2014**, 404, 184-191.
- (19) He, H.; Orlando, R.; Blanco, M. A.; Pandey, R.; Amzallag, E.; Baraille, I.; Rérat, M.: First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases. *Physical Review B* **2006**, 74, 195123.
- (20) Doweidar, H.: Optical properties and structure of R₂O-Ga₂O₃-SiO₂ and RO-Ga₂O₃-SiO₂ glasses. *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 2899-2906.
- (21) Schwarz, J.; Vosejpková, K.: Thermal properties of Ga₂O₃-PbO-P₂O₅ glass system. *J Therm Anal Calorim* **2011**, 104, 1051-1054.

- (22) Angot, E.; Le Parc, R.; Levelut, C.; Beaurain, M.; Armand, P.; Cambon, O.; Haines, J.: A high-temperature Raman scattering study of the phase transitions in $\text{GaPO}_{(4)}$ and in the $\text{AlPO}_{(4)}$ - $\text{GaPO}_{(4)}$ system. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2006**, *18*, 4315-4327.
- (23) Szu, S.; Shu, C.; Hwa, L.-G.: Structure and properties of lanthanum gallio germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *240*, 22-28.
- (24) Shelby, J. E.; Slilaty, R. M.: Calcium gallioaluminate glasses. *Journal of Applied Physics* **1990**, *68*, 3207-3211.
- (25) Fan, H.; Wang, G.; Hu, L.: Infrared, Raman and XPS spectroscopic studies of Bi_2O_3 - B_2O_3 - Ga_2O_3 glasses. *Solid State Sciences* **2009**, *11*, 2065-2070.
- (26) Fan, H.; Hu, L.; Yang, K.; Fang, Y.: Structure and physical properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 - Ga_2O_3 glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, *356*, 1814-1818.
- (27) Srinivasa Reddy, M.; Naga Raju, G.; Nagarjuna, G.; Veeraiah, N.: Structural influence of aluminium, gallium and indium metal oxides by means of dielectric and spectroscopic properties of CaO - Sb_2O_3 - B_2O_3 glass system. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, *438*, 41-51.
- (28) Ilieva, D.; Dimitrov, V.; Dimitriev, Y.; Bogachev, G.; Krastev, V.: Structural study on Ga_2O_3 - TeO_2 glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **1998**, *39*, 241-245.
- (29) Doweidar, H.; El-Damrawi, G.; El-Maksoud, S. A.: Density-structure predictions of silicate glasses containing Ga_2O_3 . *J Mater Sci* **2002**, *37*, 4703-4709.
- (30) Dutreilh-Colas, M.; Thomas, P.; Champarnaud-Mesjard, J. C.; Fargin, E.: New TeO_2 based glasses for nonlinear optical applications: study of the Ti_2O - TeO_2 - Bi_2O_3 , Ti_2O - TeO_2 - PbO and Ti_2O - TeO_2 - Ga_2O_3 systems. *Physics and Chemistry of Glasses* **2003**, *44*, 349-352.
- (31) Padlyak, B. V.; Kukliński, B.: Nature of intrinsic luminescence in the glasses of CaO - Ga_2O_3 - GeO_2 system. *Radiation Measurements* **2004**, *38*, 593-597.
- (32) Bayya, S. S.; Chin, G. D.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D.: Germanate glass as a window for high energy laser systems. *Opt. Express* **2006**, *14*, 11687-11693.
- (33) Chowdari, B. V. R.; Rong, Z.: Studies on the role R_2O_n ($\text{R}=\text{Ga}$ and Cr , $n=3$; $\text{R}=\text{Nb}$ and Ta , $n=5$) in $0.5\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.5\{\text{xR}_2\text{O}_n\cdot (1-\text{x})\text{B}_2\text{O}_3\}$ glass system. *Materials Science and Engineering: B* **1998**, *53*, 241-255.
- (34) Dumbaugh, W. H.; Tyndell, B. P.: Lead gallate glasses. Google Patents, 1984.
- (35) Borrelli, N. F.; Dumbaugh, W. H.; Hall, D. W.; Lapp, J. C.; Newhouse, M. A.; Powley, M. L.; Weidman, D. L.: Gallio bismuthate glasses. Google Patents, 1992.
- (36) Golubev, N. V.; Savinkov, V. I.; Ignat'eva, E. S.; Lotarev, S. V.; Sarkisov, P. D.; Sigaev, V. N.; Bulatov, L. I.; Mashinskii, V. M.; Plotnichenko, V. G.; Dianov, E. M.: Nickel-doped gallium-containing glasses luminescent in the near-infrared spectral range. *Glass Phys Chem* **2010**, *36*, 657-662.
- (37) Miyaji, F.; Tadanaga, K.; Sakka, S.: Third harmonic generation from $\text{MOx-PbO-GaO}_{1.5}$ ternary glasses. *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2060-2061.
- (38) Hoaglin, C. L.; Lapp, J. C.; Powley, M. L.: Alkali metal lanthanum gallate glasses. Google Patents, 1993.
- (39) Hwa, L.-G.; Shiao, J.-G.; Szu, S.-P.: Polarized Raman scattering in lanthanum gallo germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *249*, 55-61.
- (40) Hwa, L.-G.; Chang, Y.-R.; Szu, S.-P.: Optical and physical properties of lanthanum gallo germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *231*, 222-226.
- (41) Zelmon, D. E.; Bayya, S. S.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D.: Dispersion of barium gallo germanate glass. *Appl. Opt.* **2002**, *41*, 1366-1367.
- (42) Lapp, J. C. C. I.; Powley, M. L. C. I.: Alkali bismuth gallate glasses. Google Patents, 1992.
- (43) Bayya, S. S.; Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D.: Optical transmission of BGG glass material. Google Patents, 2007.
- (44) Jiang, X.; Lousteau, J.; Richards, B.; Jha, A.: Investigation on germanium oxide-based glasses for infrared optical fibre development. *Optical Materials* **2009**, *31*, 1701-1706.

- (45) Higby, P. L.; Aggarwal, I. D.; Friebele, E. J.: Low cost glass and optical fibers therefrom. US, 1994; Vol. 5 305 414.
- (46) Nishida, T.; H., I.; Takashima, Y.: A linear relationship between the glass transition temperature and local istroton of calcium gallate, barium gallate, and calcium aluminate glasses. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1990**, *63*, 548-553.
- (47) Hannon, A. C.; Parker, J. M.; Vessal, B.: The effect of composition in lead gallate glasses: a structural study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, *196*, 187-192.

III. Chapitre 3 - Techniques expérimentales

III. Chapitre 3 - Techniques expérimentales	51
Introduction	53
I. Analyse élémentaire.....	53
I.1. Analyse à Plasma induit avec spectrométrie à émission optique (ICP-OES).....	53
I.2. La microsonde de Castaing	54
II. La spectroscopie de vibration.....	56
II.1. La spectroscopie infrarouge par réflectance.....	56
II.2. La spectroscopie Raman.....	58
III. La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	61
III.1. L'interaction entre noyaux et environnement électronique	62
III.2. L'interaction indirecte :	62
III.3. L'interaction dipolaire :	62
III.4. L'interaction quadripolaire :	63
III.5. Les spectres de RMN :	63
III.6. La RMN du solide et l'utilisation de l'angle magique:	64
IV. L'indice de réfraction linéaire.....	66
V. Génération de troisième harmonique – Susceptibilité d'ordre 3	68
VI. Caractérisations physico-chimiques	70
VI.1. Analyse thermique : La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	70
VI.2. Mesure de densité : La méthode d'Archimède	72
Références	73

Introduction

Ce chapitre nous permet de mettre en avant les analyses et méthodes utilisées tout au long des études décrites dans ce manuscrit. Nous décrirons dans un premier temps les techniques employées pour l'analyse élémentaire, puis celles de spectroscopie vibrationnelle et enfin la résonance magnétique nucléaire à l'état solide.

I. Analyse élémentaire

1.1. Analyse à Plasma induit avec spectrométrie à émission optique (ICP-OES)

Les techniques analytiques à plasma induites avec spectrométrie à émission optique (ou ICP-OES de l'anglais « Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry ») ^{1,2} peuvent mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau, dans une fourchette allant de la partie par milliards au % poids. Les seuls éléments qui ne peuvent être mesurés par ces méthodes sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et les halogènes. La technique est basée sur l'émission spontanée de photons des atomes et ions qui ont été excités via le plasma.

Toutes sortes d'échantillons peuvent être étudiées. Les échantillons liquides et gazeux peuvent être injectés directement dans l'appareil, alors que les échantillons solides sont dissous généralement dans une solution aqueuse acide.

La solution prise pour échantillon est convertie en aérosol et ensuite vaporisée dans le cœur d'un plasma d'argon induit, qui peut atteindre des températures de l'ordre de 8000 °C. À une température aussi élevée, toutes les espèces chimiques des substances à analyser subissent une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elles peuvent alors être détectées et quantifiées avec un spectromètre à émission optique (OES).

I.2. La microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (*Electron Probe Micro-Analysis, EPMA*) est une méthode d'analyse élémentaire non destructive³. L'analyse d'un échantillon consiste à mettre en œuvre un effet photoélectrique en le bombardant avec des électrons, puis à enregistrer le spectre des rayons X émis lors de sa désexcitation.

Une microsonde électronique est constituée de divers éléments dont un canon à électrons, une colonne qui permet de réduire le diamètre de la sonde électronique au niveau de l'échantillon, un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, plusieurs détecteurs pour le rayonnement X et un microscope optique. Le schéma de l'appareillage de la microsonde de Castaing est présenté dans la Figure III-1.

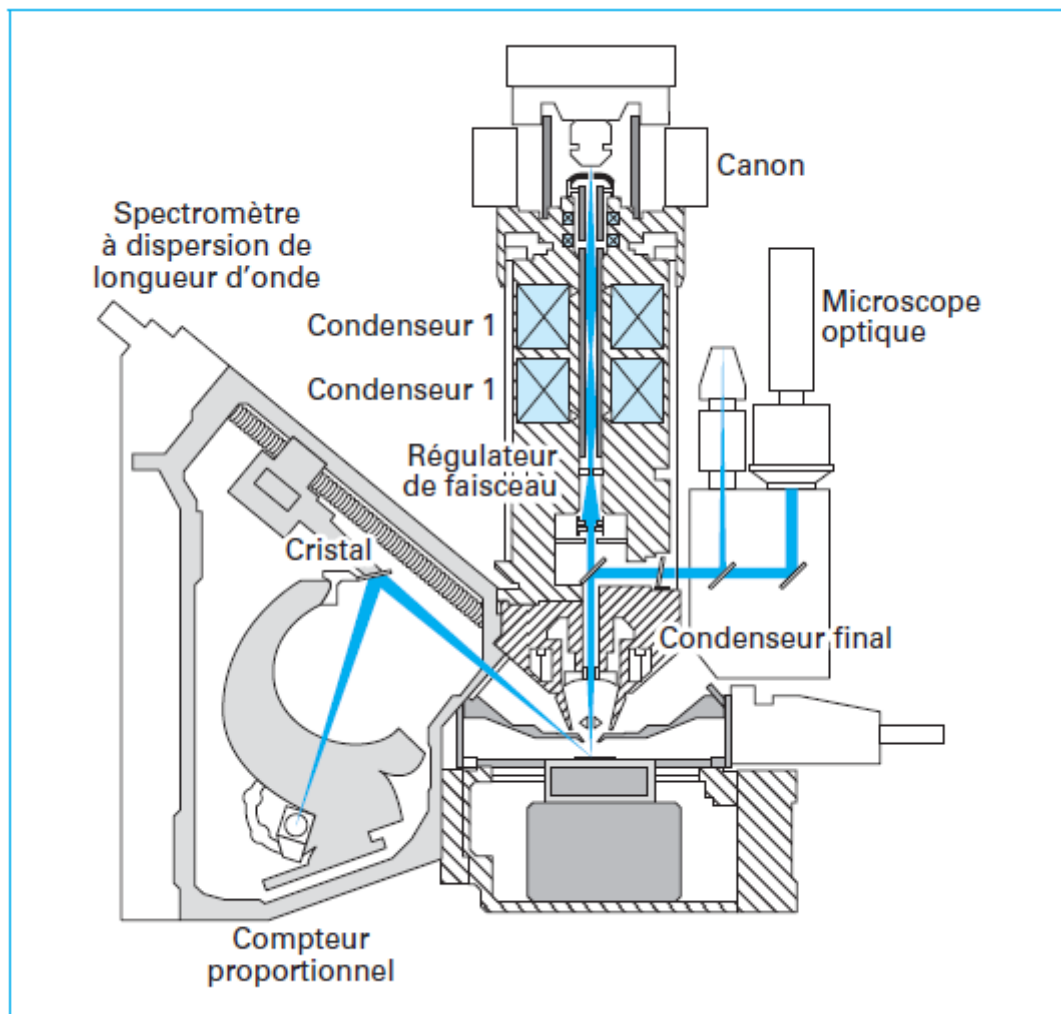


Figure III-1 : Appareillage d'une Microsonde de Castaing³

Le canon à électrons fonctionne grâce à un effet thermoélectronique, ce qui correspond au chauffage d'un fil de tungstène par effet Joule à une température d'environ 2700 K. Les électrons qui sont alors émis par le filament sont accélérés par le champ électrique qui règne entre le filament (polarisé négativement) et l'anode reliée à la masse. Ce champ électrique correspond à la tension d'accélération des électrons. La colonne électronique est constituée de plusieurs lentilles électromagnétiques, dont le but est à la fois d'obtenir sur l'échantillon un faisceau focalisé de faible diamètre et d'ajuster l'intensité du faisceau primaire en fonction des besoins. Un faisceau d'électrons fortement accélérés (Energie de plusieurs keV) irradie une faible surface, de l'ordre du micron carré, de l'échantillon prélevé. Au cours de l'irradiation, un électron d'un niveau de cœur de l'atome est éjecté. Un réarrangement d'un électron de valence vers le trou électronique généré s'ensuit, provoquant l'émission d'un photon dans la gamme de rayons X. L'émission électronique de surface est constituée essentiellement d'électrons secondaires peu énergétiques sensibles au relief de la surface, et d'électrons rétrodiffusés d'énergie proche de celle des électrons émis par le canon et dont l'intensité dépend essentiellement du numéro atomique des éléments en surface, soit de la composition chimique du matériau. Le principe de base de la microsonde X consiste à analyser par spectroscopie ce rayonnement X dont les raies sont caractéristiques des différents éléments qui constituent le matériau. Depuis sa mise en œuvre en 1951 par Castaing, cette technique est couramment employée pour la caractérisation des matériaux.

L'analyse du spectre des rayons X peut se faire de deux manières :

- une première méthode basée sur la dispersion de l'énergie (*EDS* pour *Energy Dispersive Spectroscopy*) où un semi-conducteur jouant le rôle de détecteur produit des pics de tension proportionnels à l'énergie des photons X émis après excitation.
- la deuxième méthode est fondée sur la dispersion de longueur d'onde (*WDS* pour *Wavelength Dispersive Spectroscopy*). Les photons X sont alors séparés par diffraction de Bragg sur des cristaux taillés selon des plans réticulaires précis.

L'appareillage utilisé est une microsonde électronique à émission de rayon X (CAMECA SX 100) avec 3 spectromètres WDS et un EDS Bruker AXS). Il est couplé avec un microscope électronique à balayage permettant la visualisation des surfaces en mode « électrons secondaires » et « électrons rétrodiffusés ». Le détecteur EDS utilisé est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé.

La limite de détection absolue en EDS de l'appareil est d'une dizaine de ppm pour les éléments présentant un numéro atomique supérieur à celui du sodium. Cependant, lorsque la teneur en élément à doser est très faible, il est parfois nécessaire de travailler avec un courant d'excitation élevé et de réaliser de longues acquisitions. L'erreur relative est directement liée à la qualité de surface des échantillons qui doivent être plans et polis. La qualité des témoins ainsi que la méthode de correction influencent également la précision des résultats. De manière générale, l'erreur relative est d'environ 1 à 2% de la concentration massique.

II. La spectroscopie de vibration

La spectroscopie Raman constitue avec la spectroscopie infrarouge et la diffusion inélastique de neutrons, une des branches de la spectroscopie de vibration. La spectroscopie de vibration permet d'obtenir directement les informations sur la structure moléculaire et leurs états vibrationnels. Les différents modes de vibrations sont cités dans le chapitre 1.

II.1. La spectroscopie infrarouge par réflectance

La réponse vibrationnelle dans le domaine de fréquence de la spectroscopie infrarouge dépend essentiellement des interactions des atomes avec leurs plus proches voisins. Le mode couramment utilisé pour les verres est la réflexion spéculaire, ce qui permet de réaliser les spectres infrarouge de ces échantillons. Comme vu précédemment, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. Les informations contenues dans un spectre infrarouge sont donc directement liées à la structure locale des molécules au sein du matériau analysé.

Les spectres^{4,5} sont enregistrés avec un angle d'incidence sur la surface de l'échantillon proche de la normale (11°) et sont obtenus par l'expression suivante :

$$R(\nu) = \frac{I_{ech}(\nu)}{I_{ref}(\nu)}$$

Où, R est la réflectance de l'échantillon, I_{ref} est l'intensité réfléchie par un miroir d'or servant de référence (théoriquement 100% de l'intensité incidente) et I_{ech} est l'intensité réfléchie par l'échantillon. La réflectance ne dépend que de deux constantes optiques $n(\nu)$ et $k(\nu)$.

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

En effet, il est possible de ne se baser que sur ces deux constantes optiques pour décrire entièrement le comportement optique du verre: la partie réelle : $n(\nu)$, et de la partie imaginaire : $k(\nu)$ décrivant l'indice de réfraction complexe des verres, ainsi représenté par la formule suivante :

$$\bar{n}(\nu) = n(\nu) + i k(\nu).$$

La mesure de la réflectance sur un large domaine de fréquence permet de remonter à la partie imaginaire et aux composants d'absorption en utilisant l'approche de Kramers-Kronig. Tout d'abord, on peut remonter au déphasage $\delta(\nu)$ grâce à l'équation de Kramers-Kronig et de la mesure du spectre de réflectance :

$$\delta(\nu_a) = \frac{-\nu_a}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln[R(\nu)]}{\nu^2 - \nu_a^2} d\nu$$

Où P représente la partie principale de l'intégrale pour $\nu = \nu_a$

On considère alors la relation de Fresnel :

$$R(\nu) = \frac{(n(\nu) - 1) + ik(\nu)}{(n(\nu) + 1) + ik(\nu)} = \sqrt{R(\nu)} \exp[i\delta(\nu)]$$

La détermination de $\delta(\nu)$ et la connaissance de la réflectance permettent de remonter aux valeurs de $n(\nu)$ et $k(\nu)$:

$$n(\nu) = \frac{1 - R(\nu)}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos[\delta(\nu)]}$$

$$k(\nu) = \frac{2\sqrt{R(\nu)} \sin[\delta(\nu)]}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos[\delta(\nu)]}$$

Les spectres infrarouges en réflexion sont enregistrés sur un spectromètre Bruker Vertex 70v équipé d'un détecteur DTGS (Sulfate de triglycine deutéré) et deux répartiteurs de faisceaux (KBr ou multilayer Mylar). Un total de 200 scans est moyenné avec une résolution de 4 cm^{-1} . La réflectance est enregistrée avec un outil de réflexion externe (Graseby, Specac) avec un angle d'incidence de 12° . Les constantes optiques (parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique ϵ) sont calculées à partir du spectre de réflectance par une analyse de Kramers-Kronig.

II.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie basée sur l'effet Raman, qui fut découvert en 1928 par M. Raman et M. Krishnan ⁶.

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν et que celle-ci est loin de toute fréquence de vibration moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit \vec{P} sous l'effet du champ électrique \vec{E} , ce qui s'écrit :

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E}$$

Où α est un tenseur de rang 2 et \vec{E} le champ oscillant à la fréquence ν de sorte que : $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$.

La conséquence de ces changements de polarisabilité, induits par le champ électrique de l'onde excitatrice, est l'obtention de nouvelles fréquences de vibrations. En effet, l'analyse spectrale du rayonnement diffusé montre que la majeure partie possède la même fréquence que l'onde incidente

(diffusion élastique Rayleigh), mais aussi qu'une très faible quantité (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} fois l'intensité incidente) est diffusée inélastiquement à des fréquences différentes; c'est l'effet Raman.

Deux processus de diffusion interviennent dans l'effet Raman. Le premier est caractérisé par une diffusion inélastique aux fréquences $\nu - \nu_V$, donc d'un niveau vibrationnel inférieur vers un niveau supérieur : c'est l'effet Stokes ; alors que le second correspond à une diffusion inélastique aux fréquences $\nu + \nu_V$, donc d'un niveau vibrationnel supérieur vers un niveau inférieur : c'est l'effet anti-Stokes.

Les différents types de diffusion sont présentés schématiquement dans la Figure

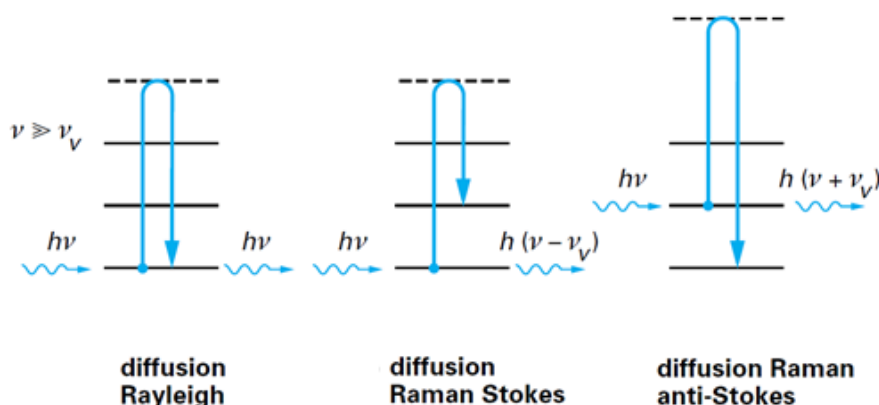


Figure III-2: Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle⁶

Les fréquences spectrales mesurées sont exprimées en décalage de nombre d'onde ou décalage Raman défini comme la différence des nombres d'onde incident et diffusé. Le spectre des changements de fréquences est donc caractéristique de l'échantillon, mais pas de la source utilisée. En conséquence, les déplacements Raman sont reliés aux propriétés moléculaires du composé étudié et correspondent aux fréquences de vibrations de la molécule. L'utilisation de la distribution de Boltzmann permet de rendre compte correctement du rapport d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes : les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes (voir Figure III-3).

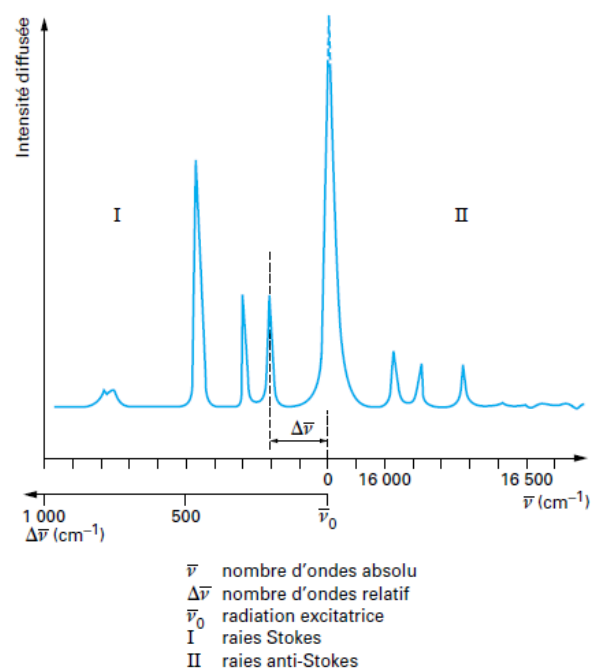


Figure III-3 : Spectre Raman⁶

Pour réaliser le spectre Raman, on exploite les raies Stokes. Le spectre Raman contient diverses informations, chaque raie ou bande peut être caractérisée par :

- sa position dans le spectre, que l'on peut relier à la fréquence d'un mode de vibration ;
- son intensité, liée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration considéré ;
- son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant ;
- son profil, qui permet l'étude de mouvements ou d'interactions en phases condensées ou certaines déterminations de températures en phase gazeuse.

Pour nos études, les spectres Raman sont enregistrés en utilisant un spectromètre Raman Labram 800hr (Horiba Jobin Yvon) et la ligne 532 nm d'un laser argon (Melle Griot) pour l'excitation de l'échantillon. La spectrométrie Raman est donc un moyen très efficace pour caractériser les différents groupements élémentaires qui constituent la structure des verres, grâce à l'étude des états vibrationnels des molécules. Cette technique est cependant plus sensible aux modes symétriques, tandis que la spectrométrie infrarouge est plutôt sensible aux modes de vibrations asymétriques, ce qui rend ces deux techniques complémentaires.

III. La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN)⁷ est une technique spectroscopique d'analyse de la matière qui permet un examen extrêmement détaillé. La RMN s'applique aux noyaux atomiques possédant un moment magnétique non nul.

Tous les atomes, sauf ceux dont le nombre de masse et le numéro atomique sont simultanément pairs possèdent un nombre quantique de spin nucléaire non nul I , entier ou demi-entier, aussi appelé le spin. Le noyau étant une particule chargée, un vecteur moment magnétique nucléaire μ est associé au moment angulaire de spin : $\mu = \gamma I$, où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau.

Lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique statique B_0 et qu'en outre ils sont soumis à une excitation magnétique périodique, ces noyaux absorbent une énergie électro-magnétique. La courbe de variation de l'absorption selon la fréquence d'excitation est appelée raie de résonance. L'intérêt de la RMN pour les études sur les verres vient de ce que la position et la forme des raies de résonance sont affectées non seulement pas les concentrations en atomes excités mais aussi par la nature des atomes voisins et la structure environnante.

Dans les solides, la raie unique du noyau isolé va être remplacée par un spectre de raies simples ou multiples, à cause des interactions. Les interactions déterminantes sont :

- L'interaction entre noyaux et environnement électronique,
- L'interaction indirecte,
- L'interaction dipolaire,
- L'interaction quadripolaire.

III.1. L'interaction entre noyaux et environnement électronique

Cette interaction est due à l'effet d'écran induit par les électrons environnants sur le champ magnétique appliqué. En effet, la circulation des électrons sous l'action de B_0 modifie la valeur du champ d'induction magnétique au niveau local aligné avec B_0 mais de sens opposé à B_0 . On a donc $B = B_0(1 - \sigma)$, où σ est la « constante d'écran ». La fréquence de résonance, ou fréquence de Larmor, devient :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

Ici, l'équation a l'inconvénient de dépendre de B_0 et donc de l'appareil utilisé, on préfère donc utiliser un paramètre sans dimension qui est le déplacement chimique δ en ppm :

$$\delta = \frac{(\nu - \nu_{ref})}{\nu_{ref}} \times 10^6$$

Le terme d'interaction de déplacement chimique δ permet de déterminer la position des raies sur le spectre.

III.2. L'interaction indirecte :

L'interaction indirecte est due aux électrons de liaison entre noyaux séparés par un faible nombre de liaisons et est associée à la constante de couplage scalaire J (Hz). C'est ce couplage qui est responsable de la subdivision de raies simples en multiplets. L'origine des couplages scalaires provient du fait que le noyau est affecté par l'état de spin de ses voisins.

III.3. L'interaction dipolaire :

L'interaction dipolaire est associée à l'interaction directe entre noyaux proches dans l'espace et est dû au couplage entre les dipôles magnétiques. Elle est nuisible à la résolution et l'on cherche généralement à s'en affranchir en mettant en œuvre des méthodes dites de « haute résolution ».

III.4. L'interaction quadripolaire :

Elle n'intervient que dans le cas de noyaux de spin strictement supérieur à ½. Ceux-ci possèdent en effet un moment quadripolaire électrique résultant de la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau. Ce couplage n'implique pas d'interaction entre noyaux mais une interaction entre le moment électrique quadripolaire Q du noyau et un gradient de champ électrique résultant localement de la distribution de la charge des électrons et des autres noyaux.

III.5. Les spectres de RMN :

La forme des spectres RMN obtenus est gouvernée par 2 paramètres :

- la fréquence de couplage quadripolaire ν_Q rendant compte de la largeur de la raie et directement proportionnelle à l'intensité de l'interaction avec :

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)}$$

Avec Q le moment quadripolaire mesurant l'écart à la symétrie sphérique de la distribution des charges nucléaires.

- le paramètre d'asymétrie η_Q rendant compte de la forme de la raie avec :

$$\eta_Q = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}}$$

Avec V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} , les principaux composants du tenseur de gradient de champ électrique. Il caractérise l'écart à la symétrie cylindrique de ce tenseur.

Ces paramètres d'interaction quadripolaire renseignent sur la distribution des charges autour du noyau, c'est-à-dire sur sa coordinence et sa symétrie.

III.6. La RMN du solide et l'utilisation de l'angle magique:

La RMN des solides⁸ est plus complexe dû à l'état de l'échantillon qui entraîne des phénomènes physiques supplémentaires. En particulier deux problèmes sont visibles : l'anisotropie de déplacement chimique et l'effet dipôle-dipôle. Il s'y ajoute des contraintes rendues nécessaires par l'allongement du temps de relaxation longitudinal.

L'anisotropie induit des raies larges qui sont la plupart du temps inexploitable.

L'effet dipôle-dipôle lui est dû à l'interaction entre les champs de chaque noyau. Comme le milieu est rigide, chaque noyau voit plusieurs environnements de dipôles différents et subit donc un effet de champ différent pour chaque et résonne pour différentes fréquences, ce qui implique un élargissement des bandes qui prennent en compte chaque environnement entourant le noyau.

Une des solutions pour éviter ce genre de problèmes lors de la réalisation d'études sur des éléments solides réside dans la rotation à l'angle magique.

On montre, en mécanique quantique que, dans le cas général, l'environnement nucléaire, donc la constante d'écran, observé dépend d'un facteur géométrique : $(3 \cos^2(\theta) - 1)$.

Avec θ , l'angle entre le champ magnétique et un vecteur r représentant la constante d'écran observée, comme schématisé sur la Figure III-4.

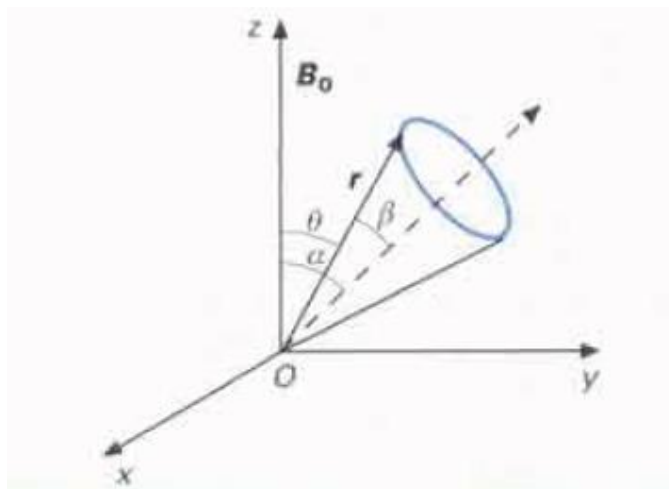


Figure III-4: Rotation de l'angle magique (MAS)⁸

Il est possible par ailleurs de démontrer que la moyenne de ce facteur géométrique tend vers zéro si l'échantillon est soumis à une agitation isotrope rapide, ce qui est le cas dans les liquides. C'est la raison de l'obtention de raies très fines en phase liquide.⁸

Ce mouvement isotrope ne peut pas être reproduit sur des échantillons solides. Mais en mettant l'échantillon en rotation autour d'un axe faisant un angle α avec le champ magnétique, on montre que la moyenne du facteur géométrique de $(3 \cos^2(\theta - 1))$, s'écrit :

$$\langle 3 \cos^2(\theta - 1) \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\alpha - 1))(3 \cos^2(\beta - 1)) + A$$

Où β est l'angle que fait l'axe de rotation avec le vecteur r et A est un terme prenant en compte la vitesse de rotation de l'échantillon.

Dans une poudre, tous les angles β sont représentés, donc toutes les composantes de l'anisotropie sont présentes sauf si l'on choisit α tel que $(3 \cos^2(\alpha - 1)) = 0$, c'est-à-dire $\alpha = 54.7^\circ$. Dans ce cas, l'élargissement dû à l'anisotropie de déplacement chimique est nul, à condition toutefois que la vitesse de rotation de l'échantillon soit supérieure à l'élargissement du signal de l'échantillon immobile, ce qui impose des rotations de l'ordre de 10 000Hz. Comme l'anisotropie est proportionnelle au champ magnétique, travailler à champ élevé impose de tourner plus rapidement.

L'angle de 54.7° est appelé « angle magique », technique généralement désignée par le terme anglo-saxon de « Magic Angle Spinning » (MAS).

Les spectres de ^{71}Ga MAS-NMR sont collectés à partir des poudres des échantillons sur un Bruker avance II 900 utilisant un champ magnétique de 21.1 T avec une sonde de rotation à l'angle magique (MAS) Bruker de 1.3 mm très rapide. Les expériences pulsées ont été réalisées en utilisant un petit angle d'inclinaison de 15° ($\nu_{\text{rf}} = 123$ kHz) pour s'assurer que l'excitation est quantitative, pendant que les échantillons sont pivotés à l'angle magique et à 60 kHz. Les spectres sont composés de 5 000 à 10 000 transitions collectées et co-ajoutées avec un délai optimum de recyclage de 5 secondes (7 à 14 heures de temps de collecte).

Les spectres de ^{31}P MAS-NMR sont collectés sur un Variant Unity Inva 600 avec un champ de 14.1T et une sonde de rotation à l'angle magique (MAS) Bruker de 3.2 mm. Les expériences pulsées ont été réalisées avec un angle de 90° et à une vitesse de rotation de 12kHz. Les spectres sont composés de 16 transitions co-ajoutées avec un délai de recyclage optimisé de 100 secondes. Toutes les expériences sont réalisées à température ambiante.

IV. L'indice de réfraction linéaire.

L'indice de réfraction linéaire a été mesuré en employant la technique de couplage de prisme M-lines⁹⁻¹¹ (Sur un appareil Metricon 2010) à des longueurs d'onde de 532, 633, 972, 1308 et 1538 nm avec une précision de $\pm 0,002$.

La technique de couplage de prisme M-lines est aussi appelée la technique de couplage par prisme avec réflexion totale. Cette technique est utilisée généralement pour la mesure d'indice de réfraction pour les films minces, mais est aussi utilisée pour les mesures sur des échantillons massifs de verres¹².

Une représentation schématique de l'équipement est représentée dans la Figure III-5.

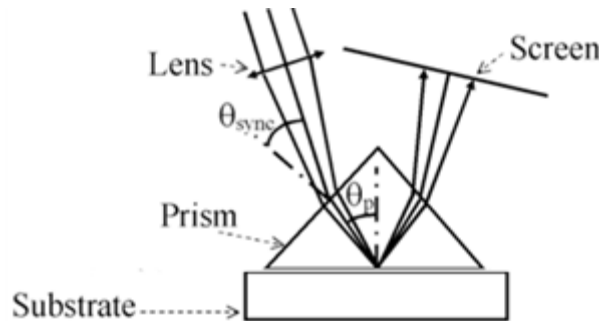


Figure III-5: Représentation schématique de l'équipement⁹

Le couplage du rayon laser incident par un prisme avec l'échantillon dans un élément plan est gouverné par l'angle incident θ_p que le rayon fait avec la base du prisme. Lorsque les conditions de réflexion interne totale sont atteintes, un couplage fort de la lumière avec la surface de l'échantillon advient via évanescence d'onde. Ce genre de couplage se produit seulement lorsque les conditions de résonances à la surface de l'échantillon sont atteintes. Ceci mène à un rayon laser incident, pour lesquels la lumière peut être fortement couplée. On appelle cela l'angle d'incidence synchronique θ_{sync} ou l'angle critique. Dans cette expérience, le couplage de résonance du rayon laser avec la surface de l'échantillon est observé avec l'apparence d'une ligne sombre dans le rayon réfléchi. La ligne sombre peut être associée avec une ligne claire et ce qui est appelé la ligne m-lines. En conséquence, la méthode qui réfère à la technique de m-lines consiste à mesurer l'angle critique qui correspond à la m-lines.

Pour réaliser cela, le prisme est choisi de façon à ce que son indice de réfraction (n_p) soit plus grand que l'indice de réfraction de l'échantillon. Un faisceau laser est alors envoyé dans le prisme et

réfléchi à la base du prisme avec un angle θ . Le fait que la réflexion soit totale ou partielle est gouverné par la constante de propagation $\beta = n \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$ et par l'indice de réfraction de l'échantillon. En effet, il y a couplage et donc réflexion totale si la constante de propagation dans le prisme est égale à la constante de propagation dans l'échantillon.

En pratique, il suffit d'observer l'évolution de l'intensité de la lumière réfléchie en fonction de l'angle α du faisceau incident, on arrive alors à l'angle critique, qui est représenté par un changement abrupt dans l'intensité de la lumière réfléchie. On peut alors calculer simplement l'indice de réfraction, grâce à la relation simplifiée suivante :

$$n = \sin \alpha \cos \varepsilon + (n_p^2 - (\sin \alpha)^2)^{1/2} \sin \varepsilon$$

Où ε est l'angle que forment les parois du prisme et n_p son indice de réfraction.

V. Génération de troisième harmonique – Susceptibilité d'ordre 3

Le montage expérimental utilisé afin de réaliser les mesures de génération de troisième harmonique (GTH), et donc de la susceptibilité d'ordre 3, est présenté sur la Figure III-6.

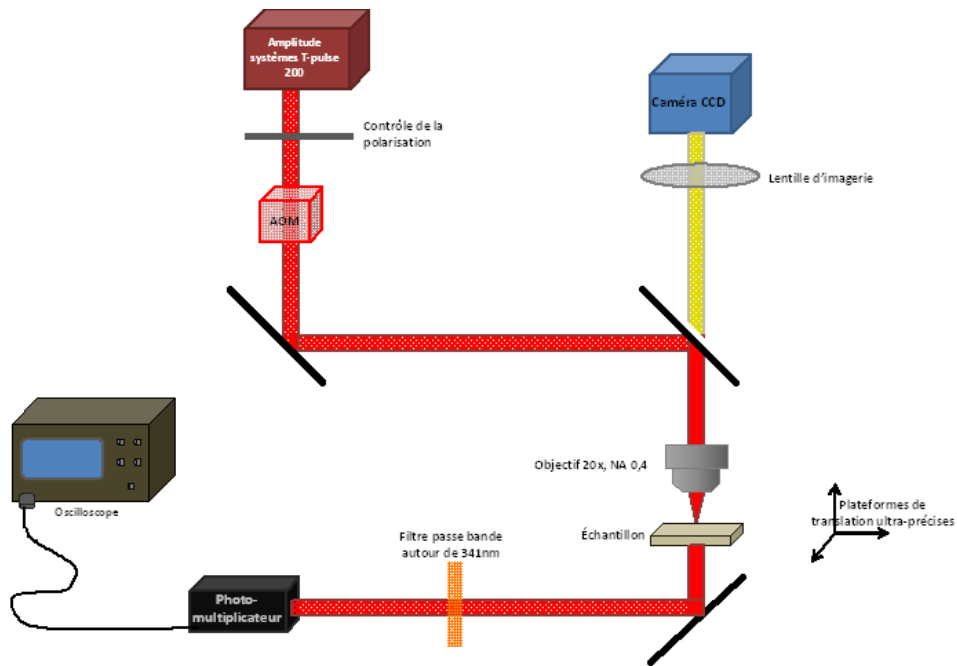


Figure III-6: Montage de mesure de génération de troisième harmonique

Ce montage utilise un laser *Amplitude système T-Pulse 200* qui délivre des impulsions de 200 femtosecondes, de longueur d'onde centrale à 1030 nm, à un taux de répétition de 9,82 MHz. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscope *Mitutoyo* 20x NA=0,4. Le signal de génération de troisième harmonique est récolté après filtrage spectral en transmission par les photomultiplicateurs de marque *Hamamatsu*, et les données sont recueillies par un oscilloscope *LeCroy Waverunner LT372*, réglé sur 1 M Ω d'impédance d'entrée pour avoir une forte sensibilité de détection.

Les mesures expérimentales sont directement proportionnelles aux termes $I_{3\omega}$ et $I_{3\omega, SiO_2}$ de l'équation suivante¹³ :

$$\chi^{(3)}/\chi_{SiO_2}^{(3)} = \sqrt{\frac{T_{3\omega, SiO_2} T_{\omega, SiO_2}^3}{T_{3\omega} T_{\omega}^3}} \sqrt{\frac{I_{3\omega}}{I_{3\omega, SiO_2}}} \sqrt{\frac{n_{3\omega} n_{\omega}^3}{n_{3\omega, SiO_2} n_{\omega, SiO_2}^3}} \left| \frac{J_{3\omega, SiO_2}(\Delta k_{SiO_2}; 0; L_{SiO_2})}{J_{3\omega}(\Delta k; 0; L)} \right|$$

Où $n_{\omega, SiO_2}, n_{3\omega, SiO_2}, n_{\omega}$ et $n_{3\omega}$ sont les indices de réfraction à la pulsation ω et 3ω de la silice de référence et du matériau à l'étude ; $T_{\omega, SiO_2}, T_{3\omega, SiO_2}, T_{\omega}$ et $T_{3\omega}$ sont les coefficients de transmission de Fresnel associés à l'interface ; $I_{3\omega, SiO_2}$ et $I_{3\omega}$ sont proportionnels aux signaux expérimentaux enregistrés en GTH sur les échantillons de référence et à l'étude ; avec l'intégrale de la longueur non-linéaire s'écrivant $J_{3\omega}(\Delta k; 0; L) = \int_0^L \frac{e^{i\Delta k u}}{(1 + \frac{2iu}{b})^2} du$ où L est l'épaisseur de l'échantillon considéré, b est le paramètre confocal lié à la focalisation du faisceau laser incident avec l'objectif de microscope utilisé, et Δk est le désaccord de phase associé à l'interaction non-linéaire de GTH¹³.

On remarque dans l'équation de la GTH que celle-ci possède une dépendance cubique du champ électrique laser incident. L'intensité du signal de génération de troisième harmonique mesurée est donc fonction de la puissance du laser incident.

Les mesures du ratio $\frac{I_{3\omega}}{I_{3\omega, SiO_2}}$ sont réalisées au moins 50 fois pour un maximum de génération de troisième harmonique et moyennées, afin d'éviter les fluctuations du laser ou les défauts dus à l'échantillon.

Grâce à l'utilisation de données supplémentaires comme l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption linéaire et l'épaisseur de l'échantillon et de la référence, on calcule la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois, noté $\chi^{(3)}$ du verre, en utilisant directement les ratios mesurés et moyennés. Pour faire ce calcul, un programme MATLAB a été élaboré par Marie Vangheluwe et Samuel Gouin du laboratoire LOMA.

VI. Caractérisations physico-chimiques

VI.1. Analyse thermique : La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage ou DSC (Differential Scanning Calorimetry)¹⁴ est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer le flux de chaleur émit par un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation programmée de température dans le temps.

Les appareils de DSC comportent un bloc thermostaté pour réaliser les variations de températures préalablement programmées. A l'intérieur, on trouve un porte échantillon et référence, comme montré dans la Figure III-7.

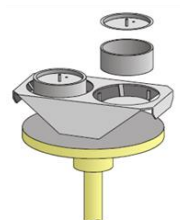


Figure III-7 : Porte échantillon/référence d'une DSC

Après modélisation des échanges thermiques propres à la tête de mesure et après étalonnage, ces différences de température sont transformées en flux de chaleur ϕ_e et ϕ_r . C'est ensuite la différence entre ces deux flux de chaleur qui est enregistrée : $\Delta\phi = \phi_e - \phi_r$.

La DSC peut être utilisée pour : la mesure de la pureté d'un produit, la mesure de la capacité calorifique ou l'étude des caractéristiques thermiques de solides non cristallins, tel que les polymères ou les verres.

Un appareil Netzsch DSC Pegasus 404F3 est utilisé pour l'étude de morceaux de verre dans des creusets en platine chauffés à 10° C/min. Les températures caractéristiques de l'échantillon sont déterminées avec une précision de +/- 2°C. On obtient les courbes de flux de chaleur en fonction de la température, dont un thermogramme schématique est présenté à la Figure III-8.

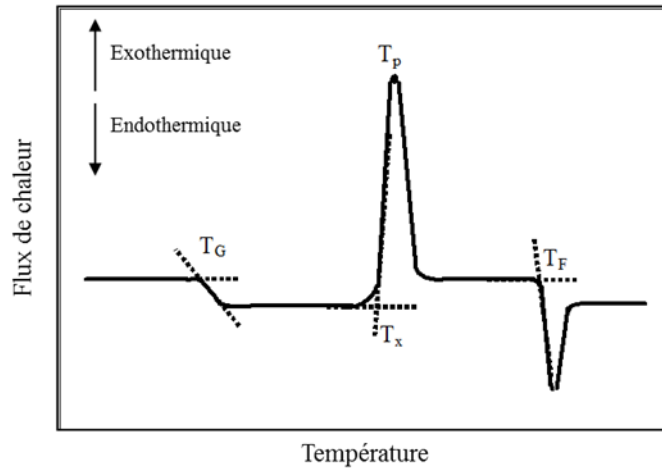


Figure III-8: Thermogramme théorique de DSC d'un échantillon de verre

Cette mesure nous permet de déterminer la température de transition vitreuse T_g au niveau du changement de pente, et la température de cristallisation T_c au pied du pic de cristallisation. On peut aussi s'intéresser à la valeur du pic de cristallisation T_p , ainsi qu'à la température de fusion des cristaux T_f , que l'on détermine à la base du pic de fusion.

On calcule, grâce à ces résultats, la stabilité thermique des verres vis-à-vis de la cristallisation. Celle-ci correspond à la différence entre la température de cristallisation T_c et la température de transition vitreuse T_g , et est notée ΔT . Cette valeur est utilisée dans le cadre du fibrage de matériaux vitreux.

VI.2. *Mesure de densité : La méthode d'Archimède*

La masse volumique est une propriété remarquable aussi bien au plan technologique que scientifique. Facile à mesurer, elle est utile pour les contrôles de production mais aide aussi à préciser le rôle joué par les différents constituants dans les réseaux vitreux.

La masse volumique ρ , en g.cm^{-3} , est déterminée à température ambiante par la méthode d'Archimède. Cette méthode est utilisée dans le but de déterminer la masse volumique d'échantillons solides. La masse volumique est déterminée par la mesure de la masse du solide dans l'air puis dans un liquide dont on connaît la masse volumique. La masse volumique de l'échantillon est alors calculée comme suit :

$$\rho = \frac{A}{A - B} \times (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$$

Où, l'on a:

- ρ , la masse volumique de l'échantillon.
- A , la masse de l'échantillon dans l'air
- B , la masse de l'échantillon dans le liquide utilisé.
- ρ_0 , la masse volumique du liquide utilisé
- ρ_L , la masse volumique de l'air (0.0012 g.cm^{-3})

L'appareil utilisé est un densimètre alfa-mirage MD-300s en utilisant de l'eau déionisée comme liquide d'immersion. La précision des mesures est estimée à $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$.

A partir de cette mesure, il est possible d'obtenir la densité d'un verre par cette équation :

$$\text{Densité} = \frac{\rho_{\text{échantillon}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

Avec la masse volumique de l'eau prise de 1 g.cm^{-3} .

Références

- (1) Xiandeng, H.; Bradley, T. J.: Inductively Coupled Plasma/optical Emission Spectrometry. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A., Ed., 2000; pp 9468-9485.
- (2) Scott, R. H.; Fassel, V. A.; Kniseley, R. N.; Nixon, D. E.: Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectrometry. *Analytical Chemistry* **1974**, *46*, 75-80.
- (3) Jacky, R.: Microanalyse X par sonde électronique Principe et instrumentation. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie* **2009**, base documentaire : TIB387DUO.
- (4) Yamamoto, K.; Masui, A.; Ishida, H.: Kramers-Kronig analysis of infrared reflection spectra with perpendicular polarization. *Appl. Opt.* **1994**, *33*, 6285-6293.
- (5) Huang, J. B.; Urban, M. W.: Evaluation and Analysis of Attenuated Total Reflectance FT-IR Spectra Using Kramers-Kronig Transforms. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 1666-1672.
- (6) Paul, D.; Jacques, B.; Daniel, B.; Guy, B.; Michel, D.; François, F.: Spectrométrie Raman. *Techniques de l'ingénieur CND : méthodes surfaciques* **1999**, base documentaire : TIB586DUO.
- (7) Laurence, D.; Nicole, P.: Résonance magnétique nucléaire Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur Spectrométries* **2006**, base documentaire : TIB390DUO.
- (8) Roussel, J. C.: Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire. *Techniques de l'ingénieur CND : méthodes surfaciques* **1996**.
- (9) Monnerett, S.; Huguet-Chantome, P.; Flory, F.: *m-lines technique : prism coupling measurement and discussion of accuracy for homogeneous waveguides*; Institute of Physics: Bristol, ROYAUME-UNI, 2000; Vol. 2.
- (10) Tien, P. K.; Ulrich, R.: Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides. *Journal of the Optical Society of America* **1970**, *60*, 1325-1337.
- (11) The Prism-film Coupler as a Precision Instrument Part I. Accuracy and Capabilities of Prism Couplers as Instruments. *Optica Acta: International Journal of Optics* **1975**, *22*, 503-513.
- (12) Onodera, H.; Awai, I.; Ikenoue, J.-i.: Refractive-index measurement of bulk materials: prism coupling method. *Appl. Opt.* **1983**, *22*, 1194-1197.
- (13) Royon, A.; Bousquet, B.; Canioni, L.; Treguer, M.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Kim, D.-G.; Park, S.-H.: Third-Harmonic Generation Microscopy for Material Characterization. *J. Opt. Soc. Korea* **2006**, *10*, 188-195.
- (14) Jean, G.; Bernard, L.: Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse* **2010**, base documentaire : TIB384DUO.

IV. Chapitre 4 - Les gallophosphates.

IV. Chapitre 4 - Les gallophosphates.....	75
Introduction	79
I. Le système vitreux : $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$	80
I.1. Les verres phosphates et aluminophosphates.....	80
I.1.1. Les verres phosphates.....	80
I.1.2. Les verres d'aluminophosphates	81
I.2. Les verres de gallophosphates.....	83
II. Préparation des échantillons du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	85
III. Les propriétés physicochimiques des verres du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	88
III.1. Les caractéristiques thermiques.....	88
III.2. Mesure de densité.....	90
III.3. Absorption dans l'UV-Visible	91
III.4. Absorption dans l'infrarouge	92
III.5. Les indices de réfraction linéaires	93
III.6. La génération de troisième harmonique (GTH)	94
III.7. Conclusion sur les propriétés des gallophosphates	95
IV. Investigation de la structure vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	96
IV.1. Etude structurale par spectroscopies Raman et infrarouge	97
IV.1.1. Résumé des assignements des bandes observées en spectroscopie	99
IV.1.2. Verre phosphate – Ga0 : Echantillon de référence	100
IV.1.3. Domaine des hautes fréquences – 1400 à 1200 cm^{-1}	100
IV.1.4. Domaine des moyennes fréquences – 1160 à 800 cm^{-1}	101
IV.1.5. Domaine des basses fréquences – de 800 à 500 cm^{-1}	101
IV.2. Etude structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	102
IV.2.1. Analyses de la RMN-MAS ^{71}Ga	102
IV.2.2. Analyses de la RMN-MAS ^{31}P	107
IV.3. Structure vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	111
IV.4. Conclusion sur la structure vitreuse des gallophosphates	114
V. Corrélation des propriétés à la structure vitreuse.....	115
VI. La structuration via Laser Femtoseconde.....	117
VI.1. La photo-structuration.....	117
VI.2. L'inscription laser à basse fluence : modification d'indice	119
VI.2.1. Paramètres Laser et préparation des échantillons	119
VI.2.2. Modification de l'indice de réfraction : Microscopie.....	120
VI.2.3. Indice de réfraction.....	121

VI.2.4. Interprétations vis-à-vis des études structurales du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$	122
VI.3. Inscription laser à moyenne fluence : Nanoréseaux	127
VI.3.1. Les compositions.....	127
VI.3.2. Les propriétés observées	128
VI.3.3. Nano-structuration de surface	128
VI.3.3.a. Transmittance et fluorescence	128
VI.3.3.b. Structuration Laser : Nanoréseaux	129
Conclusion.	132
Références.	133

Introduction

Ce chapitre présente l'étude des verres gallophosphates de sodium : la structure des verres, leurs propriétés ainsi que la photo-structuration par inscription laser femtoseconde.

Les compositions des verres gallophosphates de sodium étudiées sont : $x(\text{Ga}_2\text{O}_3) - (100-x)\text{NaPO}_3$ (avec x compris entre 0 et 30 mol.%), avec pour objectif l'évaluation du rôle joué par Ga_2O_3 dans le réseau des verres de métaphosphate de sodium, tant au niveau structural qu'au niveau des propriétés optiques et thermiques.

Différentes techniques sont utilisées pour explorer la structure des verres gallophosphates incluant : la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge et les spectroscopies de RMN-MAS du ^{71}Ga et RMN-MAS du ^{31}P , dont les résultats seront présentés dans la suite de ce chapitre.

De plus, les propriétés physico-chimiques comme la densité, les températures de transition vitreuse et de cristallisation, mais aussi les propriétés optiques comme les longueurs d'onde de coupure dans l'UV-Vis et l'Infrarouge, les indices de réfraction linéaire et la susceptibilité d'ordre 3 sont étudiées et discutées en tenant compte de la structure du réseau vitreux.

Finalement, l'inscription par laser femtoseconde est testée sur nos verres non dopés et dopés avec argent.

I. Le système vitreux : $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$

I.1. Les verres phosphates et alumino-phosphates

I.1.1. Les verres phosphates

Les verres phosphates peuvent être élaborés par des techniques classiques et, généralement, à des températures inférieures à celles des silicates. Ils possèdent des températures de transition vitreuse au-dessous de 400°C , ce qui facilite leur fabrication et leur mise en forme ¹. En revanche, ils corrodent facilement les creusets de platine à l'état liquide pendant la fusion à haute température (supérieure à 1000°C)^{2,3}. Le domaine de vitrification est très étendu et autorise l'ajout de quasiment tous les oxydes jusqu'à des compositions où P_2O_5 est minoritaire. Il est ainsi possible de déterminer des relations structure – propriétés sur de larges domaines de compositions vitreuses.

Grâce à cette large plage de vitrification, les verres phosphates constituent des matériaux de choix pour l'utilisation de nouvelles techniques d'analyse de la structure locale. Les techniques telles que les spectroscopies infrarouge à Transformée de Fourier FTIR ^{4,5} et Raman ⁵ ont largement été utilisées pour étudier l'ordre local dans des verres phosphates. Elles peuvent être associées à la résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore ^{31}P . En effet, la réponse RMN du noyau de phosphore, qui est l'un des noyaux les plus sensibles en RMN des solides (abondance naturelle de 100% de l'isotope ^{31}P , rapport gyromagnétique élevé, spin nucléaire de 1/2), a permis, depuis une vingtaine d'années, de nombreux développements techniques de la RMN du solide via l'étude des phosphates cristallisés. Cette technique permet actuellement d'accéder à la connectivité du réseau vitreux phosphaté dans des verres multicomposants ⁶.

Finalement, les verres à base de phosphate sont formés par un réseau ordonné à courte distance (SRO) d'unités tétraédriques de PO_4 . Ces unités structurales ont un oxygène doublement lié alors que les trois oxygènes restants sont soit liés de façon covalente à un autre tétraèdre et noté Ø, soit coordonnés par le biais d'une liaison à caractère ionique à un cation adjacent. Les différentes unités seront décrites dans ce chapitre par la nomenclature suivante : Q^j , où $j = 3, 2, 1$ ou 0 et représente le nombre d'oxygènes liés par une liaison simple covalente avec d'autres ions phosphores, comme montré dans la Figure IV-1⁵.

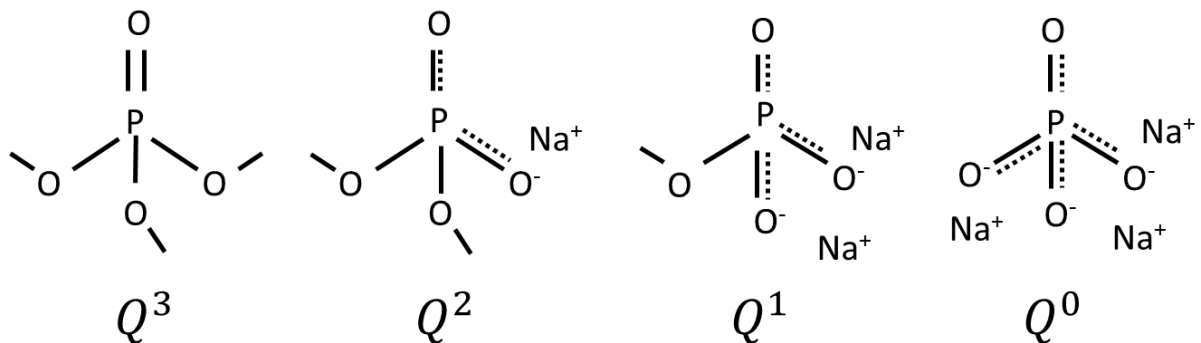


Figure IV-1 : Représentations schématiques des structures d'unités de phosphores.

L'addition progressive d'un modificateur, comme l'oxyde de sodium, dans un verre phosphate mène à la dépolymérisation du réseau, puisqu'il transforme les unités Q^3 ($P\text{O}_3\text{O}$) en unités Q^2 ($P\text{O}_2\text{O}_2^-$) quand $0 < \text{Na}/\text{P} \leq 1$.

À $\text{Na}/\text{P} = 1$, le réseau obtenu est formé de longues chaînes polymérisées à une dimension composées d'unités Q^2 ($P\text{O}_2\text{O}_2^-$). Dans la gamme $1 \leq \text{Na}/\text{P} \leq 2$, les unités Q^1 plus nombreuses terminent les chaînes de Q^2 plus courtes, puisque le réseau phosphate est d'autant plus dépolymérisé. Le réseau est encore plus dépolymérisé quand Q^0 remplace les unités de Q^1 à $\text{O}/\text{P} \geq 4$ ou $2 \leq \text{Na}/\text{P} \leq 3$.

Le principal désavantage couramment rencontré dans ces verres est leur durabilité chimique limitée ⁶ qui peut réduire le domaine d'applications pratiques ^{7,8}. Cependant, les verres phosphates bénéficient de propriétés potentiellement intéressantes qui peuvent être mises à profit dans diverses applications, si l'on est capable de modifier la composition pour en faire des verres durables. On peut citer, par exemple, leurs applications dans les domaines de l'optique et du biomédical qui ont été largement étudiés ⁹⁻¹¹. Plus particulièrement, les verres alumino-phosphates ont attiré un grand intérêt pour les applications optiques.

1.1.2. Les verres d'alumino-phosphates

Les verres alumino-phosphates ont été largement développés pour les lasers de puissance (Exemple du Laser Méga Joule). En effet, ils présentent une importante solubilité des ions de terre rare et d'excellentes propriétés physico-chimiques comparables à celles mieux connues des verres silicates ^{1,12}.

Dans ces matériaux, l'alumine Al_2O_3 joue un rôle important puisqu'il augmente de façon significative la durabilité chimique des verres phosphates.

L'utilisation de techniques telles que la RMN-MAS de ^{27}Al et du ^{31}P et la spectrométrie photoélectronique X (ou XPS) du niveau de cœur O_{1s} ¹³ ont permis d'établir un modèle structural complet des alumino-phosphates ¹⁴. Ainsi, Brow *et al.* ¹⁴ ont montré grâce à la RMN-MAS du ^{27}Al que l'aluminium entrait dans les sites de coordination 4, 5 et 6 pour les verres alumino-phosphates de sodium. Il peut jouer le rôle de formateur et modificateur de réseau vitreux et affecte les propriétés du verre. La transition vitreuse T_g dans les verres de composition $(1-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$ (avec $x < 28 \text{ mol\%}$) est corrélée à la proportion des trois types de coordinence de l'aluminium dans le domaine vitreux $0 \text{ mol\%} < x < 25 \text{ mol\%}$ (Figure IV-2) ¹³.

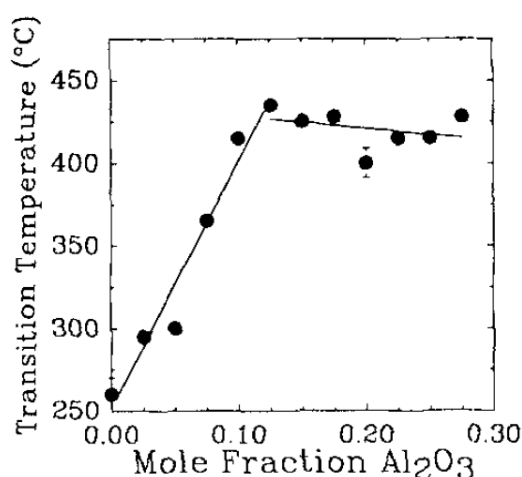


Figure IV-2 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la quantité en Al_2O_3 dans un verre de composition $(1-x)\text{NaPO}_3\text{-}x\text{Al}_2\text{O}_3$. ¹³

En effet, l'accroissement de T_g correspond à une condensation du réseau phosphate jusqu'à x voisin de 14 mol% de Al_2O_3 (fin du domaine des polyphosphates ($\text{O/P} = 3.5$)). Cette augmentation est corrélée à la présence des atomes d'aluminium en site octaédrique majoritairement, qui interconnectent les chaînes polyphosphates par l'intermédiaire de six anions oxygène provenant chacun de six tétraèdres PO_4 et formant des entités du type $\text{Al}(\text{PO})_6$.

Pour $x > 14 \text{ mol\%}$, la diminution de T_g puis sa stabilisation est due au changement progressif de coordinence des ions aluminium qui passent en coordinence quatre. Cette modification s'accompagne de la formation d'une minorité de polyèdres AlO_5 (Voir Figure IV-3). Dans ce domaine de composition, la diminution de la coordinence des atomes d'aluminium, par la formation de groupement $\text{Al}(\text{PO})_5$ et surtout $\text{Al}(\text{PO})_4$, réduit la tendance à la condensation des entités di et monophosphates (entre 4 et 5 connexions au lieu de 6).

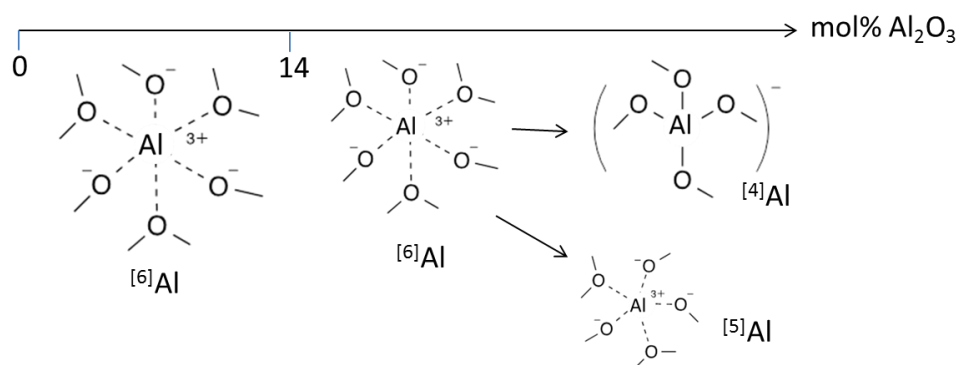


Figure IV-3 : Evolution du site de l'aluminium dans un verre d'alumino-phosphate de sodium.

Malgré l'intérêt présenté par les verres alumino-phosphates pour les applications optiques, et ceci en dépit de l'existence de similarités entre les comportements de Al_2O_3 et Ga_2O_3 dans les verres, vu leur situation proche dans le groupe 3A de la table périodique ^{15,16}, peu d'études ont été menées à cette date sur les verres de phosphates contenant de l'oxyde de gallium.

1.2. Les verres de gallo-phosphates

Comme pour l'addition de Al_2O_3 , l'addition d'oxyde de gallium peut améliorer la durabilité chimique des verres phosphates ^{7,8}, et permet de nouvelles opportunités en termes d'applications. On peut également envisager l'introduction de métaux nobles comme l'argent en quantité non négligeable pour exploiter leur photosensibilité avec pour objectif la micro- et la nano-structuration du verre ^{8,17}.

Les premières études structurales analysant l'insertion de l'oxyde de gallium en milieu vitreux ont été réalisées par spectroscopies RMN et Raman et ont révélé que les ions Ga^{3+} sont en grande partie en coordination 4 dans les verres ¹⁸⁻²².

Plus précisément, la structure des verres appartenant au système binaire $x\text{Ga}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ (avec $15 \text{ mol}\% \leq x \leq 40 \text{ mol}\%$) a été étudiée par Ilieva *et al.* ²³ par spectroscopies vibrationnelles (Raman et Infra-Rouge à Transformée de Fourier FTIR). Pour des quantités de Ga_2O_3 inférieures à 30 mol%, les verres peuvent être considérés comme des verres de métaphosphates, proches de $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ et le réseau est alors formé de chaînes phosphates interconnectées par des tétraèdres GaO_4 . Pour des quantités comprises entre 30 et 40 mol%, où la limite du domaine de formation vitreuse est atteinte,

les verres peuvent être considérés comme des pyrophosphates plus proches de $\text{Ga}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, constitués de groupes :

- pyro- phosphates $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$,
- ortho- phosphates PO_4^{3-}
- et poly- phosphates $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{(n+2)-}$

Ces groupes sont reliés par des tétraèdres GaO_4^{23} . Ils ne mettent pas en évidence la présence d'ions gallium en site octaédrique.

Une autre étude structurale a été réalisée par Belkebir *et al.* ^{24,25}, sur des verres appartenant au système ternaire : Ga_2O_3 - Na_2O - P_2O_5 . Les verres de cette étude ont été réalisés à partir des précurseurs suivants : NaHCO_3 , Ga_2O_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, permettant de tester une plage de composition allant de 5% à 25% d'oxyde de gallium avec des teneurs différentes en Na_2O et P_2O_5 . Les compositions de l'article sont reportées dans le Tableau IV-1.

Compositions	% Ga_2O_3	% Na_2O	% P_2O_5
Na3Ga2(P2O7)9/4	21.05	31.58	47.37
Na6Ga3(P2O7)15/4	18.18	36.36	45.45
Na7Ga3(P2O7)4	16.67	38.89	44.44
Na6Ga2(P2O7)3	14.29	42.86	42.86
Na5Ga(P2O7)2	10.00	50.00	40.00
Na9Ga(P2O7)3	6.25	56.25	37.50
Na3Ga2(PO4)3	25.00	37.50	37.50
Na6Ga3(PO4)5	21.43	42.86	35.71
Na5Ga(P2O7)2	10.00	50.00	40.00
Na5Ga(P3O10)8/5	9.26	46.30	44.44
Na5Ga(P4O13)8/6	8.82	44.12	47.06
Na5Ga(PO3)8	7.14	35.71	57.14

Tableau IV-1: Compositions étudiées par Belkebir *et al.* ^{24,25}

Les ions gallium adoptent trois coordinences différentes : 4, 5 et 6 (voir Figure IV-4) avec une forte propension à occuper le site octaédrique ^{24,25}.



Figure IV-4 : Représentations schématiques des structures d'unités de gallium sur une courte distance.

II. Préparation des échantillons du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--NaPO}_3$

Les verres avec les compositions nominales suivantes : $(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x - (\text{NaPO}_3)_{100-x}$ ($x = 0; 5; 10; 15; 20; 25; 27,5; 30$); sont préparés par la technique traditionnelle de fusion à haute température puis trempe. Les mélanges sont réalisés à partir d'hexametaphosphate de sodium (Sigma-aldrich, 96%) et d'oxyde de gallium (Sigma-aldrich, 99,99%). Les matériaux de départ sont pesés et mélangés avant d'être portés à fusion dans des creusets en platine sous atmosphère ambiante pendant 30 minutes à des températures allant de 1000°C à 1400°C selon la quantité d'oxyde de gallium.

Les verres ont été coulés dans des moules en acier inoxydable préchauffés à 40°C en dessous de la température de transition vitreuse. Ils sont ensuite recuits pendant 6 heures à la même température et finalement refroidis lentement jusqu'à température ambiante (voir Figure IV-5).

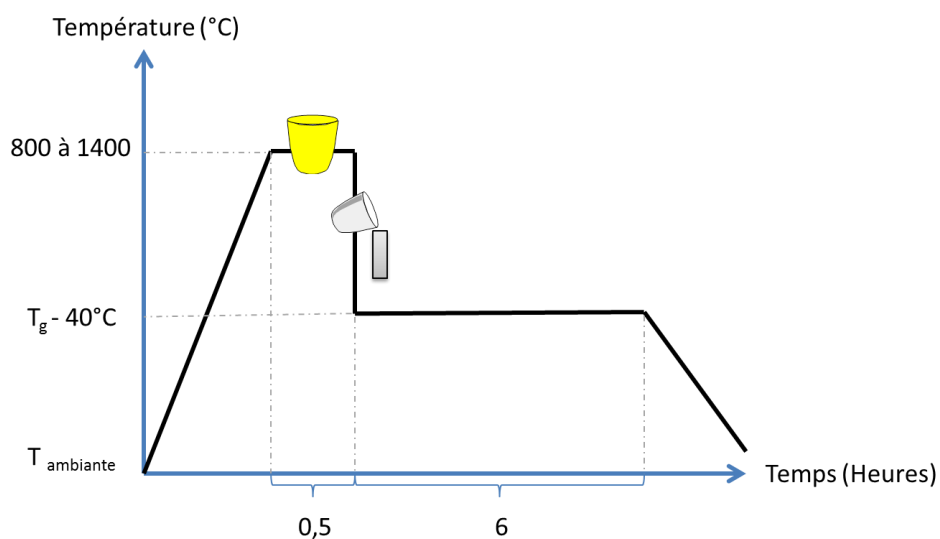


Figure IV-5 : Schéma de la procédure d'obtention du verre.

Tous les verres obtenus sont transparents, incolores et ne comportent pas de bulles. Les échantillons de verre sont coupés et polis sur les deux faces parallèles pour les caractérisations optiques.

La vérification des compositions réelles des verres est réalisée avant toute autre caractérisation. Les compositions théoriques et expérimentales de chaque échantillon de verre sont reportées dans le Tableau IV-2, ainsi que les ratios : $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$.

	Ga₂O₃ (mol%)		Na₂O (mol%)		P₂O₅ (mol%)		Ratio Ga₂O₃/P₂O₅		Ratio Na₂O/P₂O₅	
	Théo.	Expt. (±0.2)	Théo.	Expt. (±0.2)	Théo.	Expt. (±0.2)	Théo.	Expt. (±0.02)	Théo.	Expt. (±0.02)
Ga0	0.0	0.0	50.0	51.6	50.0	48.4	0.00	0.00	1.00	1.07
Ga5	5.0	5.3	47.5	49.2	47.5	45.5	0.11	0.12	1.00	1.08
Ga12	10.0	12.1	45.0	45.0	45.0	42.9	0.22	0.28	1.00	1.05
Ga15	15.0	15.5	42.5	42.4	42.5	42.1	0.35	0.37	1.00	1.01
Ga22	20.0	21.6	40.0	39.5	40.0	38.9	0.50	0.56	1.00	1.02
Ga25	25.0	25.4	37.5	38.9	37.5	35.7	0.67	0.71	1.00	1.09
Ga29	27.5	29.3	36.3	36.8	36.3	33.9	0.76	0.86	1.00	1.09
Ga32	30.0	31.8	35.0	35.6	35.0	32.6	0.86	0.98	1.00	1.09

Tableau IV-2 : Compositions expérimentales (Expt.) et théoriques (Théo.) des verres de gallophosphates.

Comme on peut le voir dans le Tableau IV-2, il n'y a pas de perte significative de phosphate P₂O₅ durant la préparation de verre. Cependant, on peut tout de même observer des déviations par rapport à la composition théorique en comparant les ratios théoriques et expérimentaux Na₂O/P₂O₅ et Ga₂O₃/P₂O₅ qui mettent en évidence la perte de phosphate plus importante pour des quantités supérieures à 25 mol% de Ga₂O₃. Ceci est attribué à l'augmentation de la température de 1000 à 1400°C requise pour l'obtention de la fusion du verre pour des ratios croissants en Ga₂O₃.

Pour une meilleure compréhension de la relation entre la structure et les propriétés, seule les compositions mesurées seront considérées dans la suite du chapitre, c'est-à-dire que les échantillons constituant la série de verres étudiés seront notés Gax : Ga0, Ga5, Ga12, Ga15, Ga22, Ga25, Ga29 et Ga32, avec x représentant le pourcentage molaire mesuré de Ga₂O₃.

III. Les propriétés physicochimiques des verres du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--NaPO}_3$

III.1. Les caractéristiques thermiques

La Figure IV-6 montre les effets de la quantité de Ga_2O_3 sur la température de transition vitreuse (T_g), sur la température de début de cristallisation (T_x) et sur l'évolution de l'écart $\Delta T = T_x - T_g$. Cette valeur définit la stabilité thermique du verre vis-à-vis de la cristallisation. Cet écart est défini pour une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

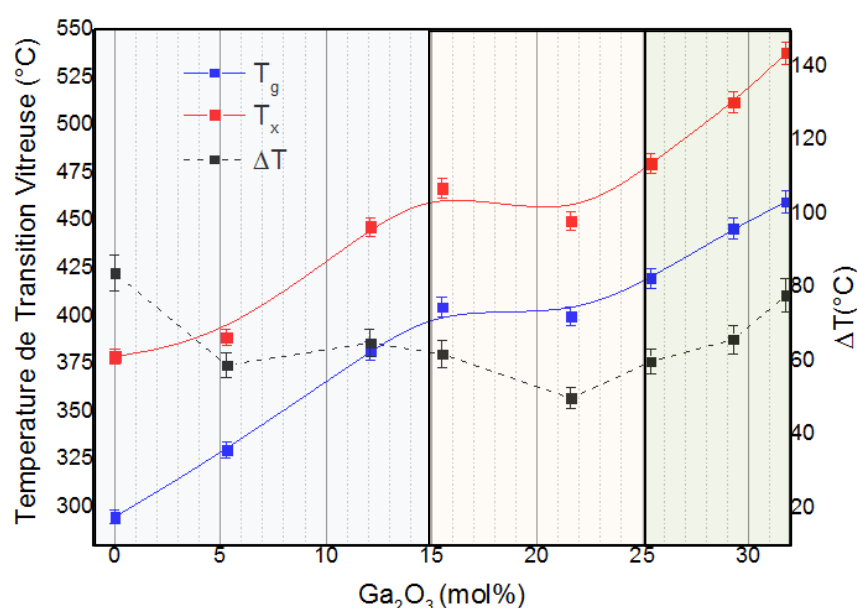


Figure IV-6 : Caractéristiques thermiques des différents échantillons de la série de gallophosphates de sodium.

La température de transition vitreuse augmente de 295°C pour l'échantillon sans Ga_2O_3 jusqu'à 460°C pour l'échantillon Ga32. L'augmentation de la T_g peut être divisée en trois parties :

- une augmentation rapide de 87°C pour les compositions allant de Ga0 jusqu'à Ga12,
- la valeur de T_g est quasiment constante pour les échantillons entre les compositions Ga15 (405°C) et Ga22 (400°C),
- une deuxième augmentation rapide de 40°C pour les échantillons de Ga25 à Ga32.

La température de début de cristallisation T_x suit exactement la même tendance en fonction de la concentration en Ga_2O_3 . Ceci se traduit par une faible variation du critère de stabilité thermique ΔT qui se trouve être contenu entre 50 et 84°C alors que la concentration de Ga_2O_3 varie de 0 à 30 mol%.

On retrouve un comportement similaire à ceux des verres d'alumino-phosphates de sodium, étudiés par Brow *et al.*¹³. En effet, comme décrit précédemment dans le paragraphe sur les alumino-phosphates, ces verres montrent des évolutions comparables en fonction de la quantité d'alumine dans le réseau, comme indiqué dans la Figure IV-2.

Dans les verres gallophosphates de sodium, l'évolution de la température de transition vitreuse traduit vraisemblablement une évolution de la structure du réseau vitreux avec deux changements importants autour de 12% molaire et 25% molaire de Ga_2O_3 introduit. C'est ce que nous allons tenter de démontrer par la suite avec des analyses de structures locales.

III.2. Mesure de densité

Les densités mesurées par la méthode d'Archimède pour les échantillons de verres gallo-phosphates sont présentées dans la Figure IV-7.

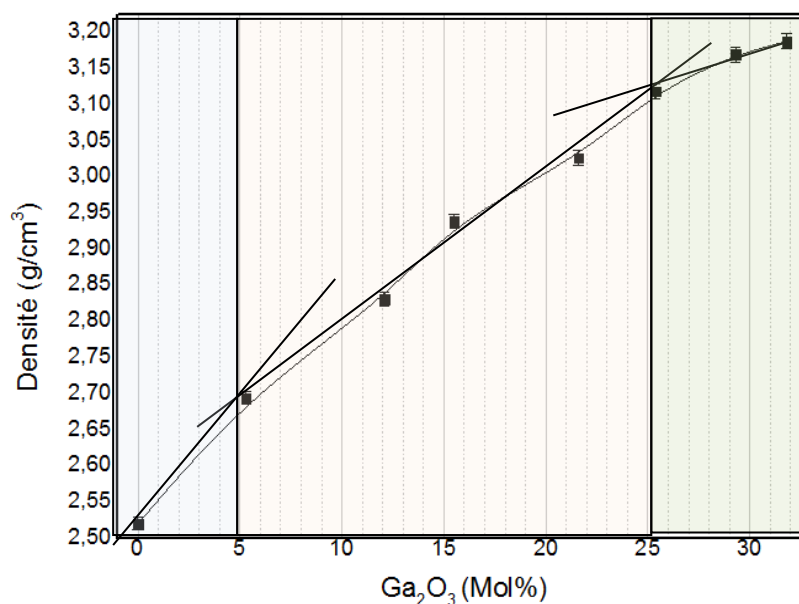


Figure IV-7 : Mesure de densité pour les verres de gallophosphates de sodium.

On peut observer une augmentation des valeurs de densité avec l'augmentation de la concentration de Ga_2O_3 dans les verres. Différentes étapes peuvent être observées : de 0% à 5 mol% de Ga_2O_3 , la densité du verre augmente fortement (augmentation de 6,6%). Ensuite, l'évolution de la densité s'infléchit avec une augmentation faible de la densité dans la portion allant de 5 à 25 mol% de Ga_2O_3 . Enfin un phénomène de saturation semble visible après 25 mol% de Ga_2O_3 .

III.3. Absorption dans l'UV-Visible

La Figure IV-8 présente le spectre des coefficients d'absorption des verres $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ pour les longueurs d'onde de l'UV et du Visible.

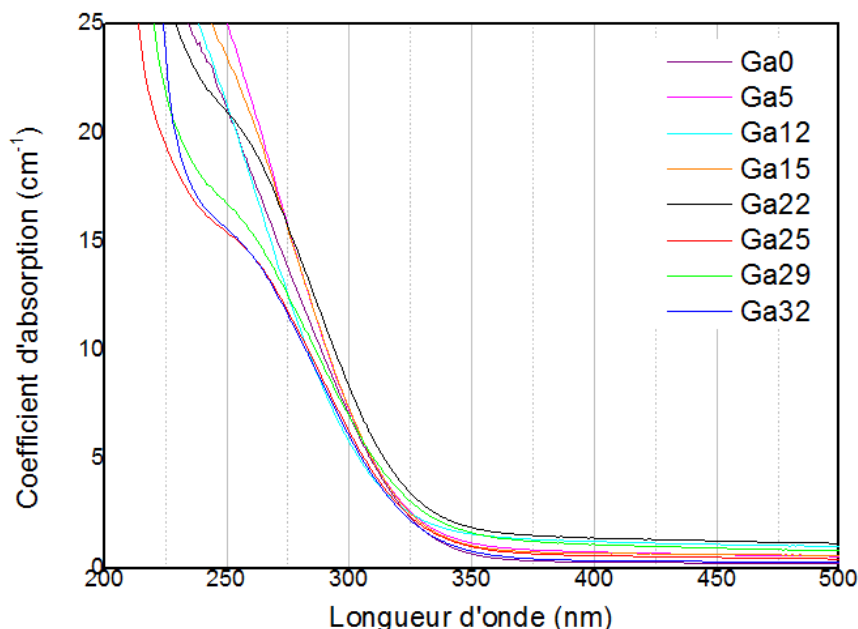


Figure IV-8 : Coupure d'absorption dans l'UV-Visible des échantillons de gallophosphates de sodium.

Tous les verres présentent un front d'absorption entre 250 nm et 300 nm. Une forte bande d'absorption autour de 250 nm est observée sur les spectres présentés dans la Figure IV-8. Cette absorption intense pour les verres avec une faible concentration en oxyde de gallium peut être attribuée à la présence de contaminants comme des ions de métaux de transition provenant de la poudre de départ de NaPO_3 , moins pure que le précurseur utilisé pour Ga_2O_3 . Les traces de métaux de transition dans les verres sont connues pour absorber fortement dans les gammes d'Ultra-Violet ²⁶.

Le front d'absorption intrinsèque des verres phosphates de gallium se situe donc vraisemblablement en dessous de 250 nm. Compte tenu de la forte absorption de la bande vers 250 nm, il apparaît délicat d'évaluer l'influence de la quantité de Ga_2O_3 sur le gap optique du verre.

III.4. Absorption dans l'infrarouge

La Figure IV-9 présente l'évolution des coefficients d'absorption des verres $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ pour les longueurs d'onde infrarouge. Trois principaux domaines de longueurs d'onde constituent ces spectres. Le premier domaine de 2,9 μm à 3,8 μm correspond à l'absorption de groupements hydroxyles libres. Cette bande d'absorption due aux groupements hydroxyles apparaît nettement dédoublée avec une bande à 3,5 μm et un épaulement à 2,9 μm . Lorsque la concentration en oxyde de gallium croît de 15% à 32%, les bandes vers 3,5 μm et 2,9 μm diminuent. La bande vers 3,5 μm semble liée à la présence de groupements P-O-H, tandis que la bande vers 2,9 μm est probablement due à la présence de Ga-O-H. L'augmentation du taux de Ga_2O_3 s'accompagne également du déplacement du front d'absorption vers les grandes longueurs d'onde ($> 4\mu\text{m}$). Cet effet est en accord avec l'introduction dans le réseau du cation Ga^{3+} de masse élevée donnant lieu à des vibrations dans l'infrarouge à basse énergie et donc à un front d'absorption multiphononique déplacé vers les grandes longueurs d'onde.

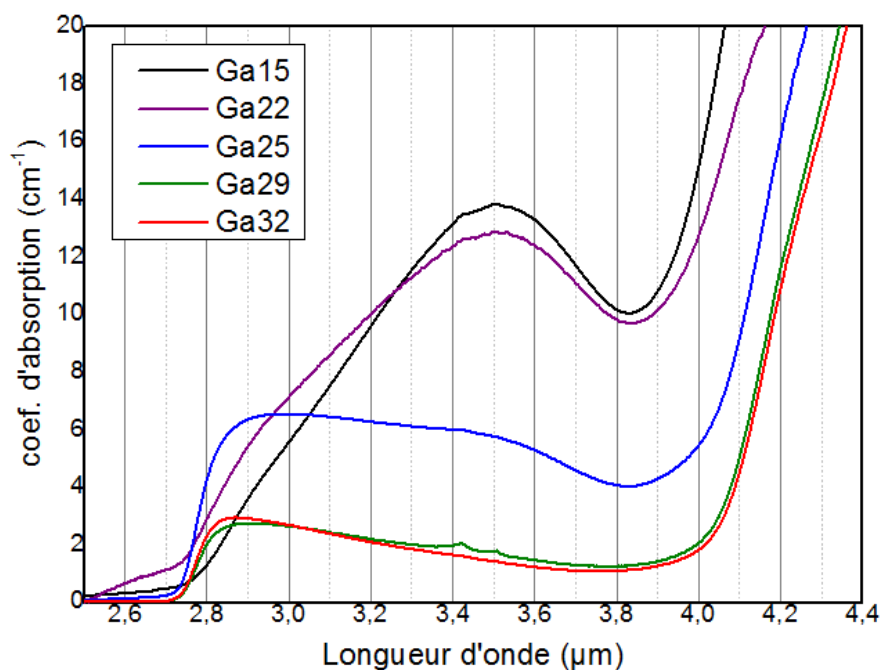


Figure IV-9 : Coupure d'absorption dans l'Infrarouge des verres de gallophosphate de sodium.

III.5. Les indices de réfraction linéaires

Les mesures d'indices de réfraction sur les échantillons de verre à cinq longueurs d'onde différentes sont présentées dans la Figure IV-10 en fonction de la concentration en Ga_2O_3 des verres.

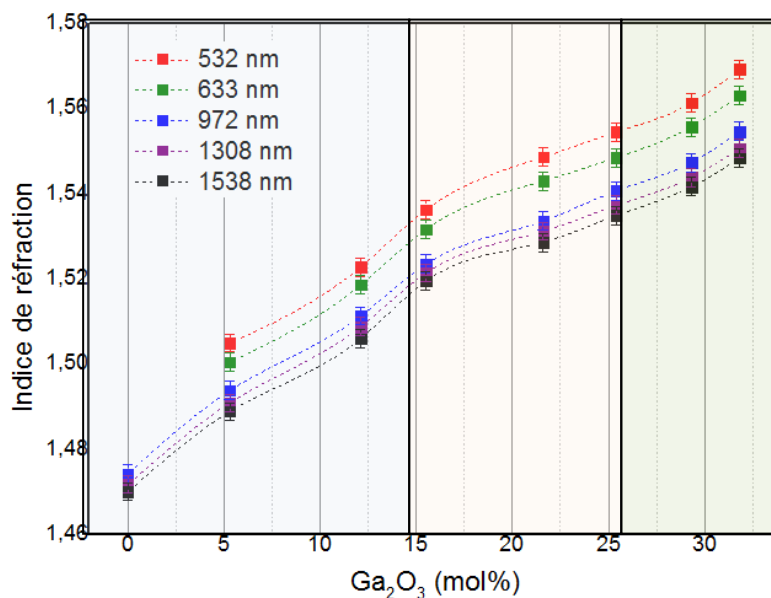


Figure IV-10 : Indice de réfraction des échantillons de gallophosphate en fonction de la concentration en oxyde de gallium.

L'augmentation de l'indice de réfraction, alors que la concentration d'oxyde de gallium augmente, est reliée à l'addition de l'oxyde de métal lourd dans le réseau vitreux. Une légère inflexion peut être observée au-delà de 15 mol% de Ga_2O_3 , dans le même domaine de composition que les anomalies observées précédemment sur les évolutions des températures caractéristiques et de la densité en fonction de la quantité de Ga_2O_3 .

III.6. La génération de troisième harmonique (GTH)

La Figure IV-11 présente les résultats de mesure de la GTH. La susceptibilité d'ordre 3 ($\chi^{(3)}$) est présentée en fonction de la concentration de gallium exprimée en ions/cm³.

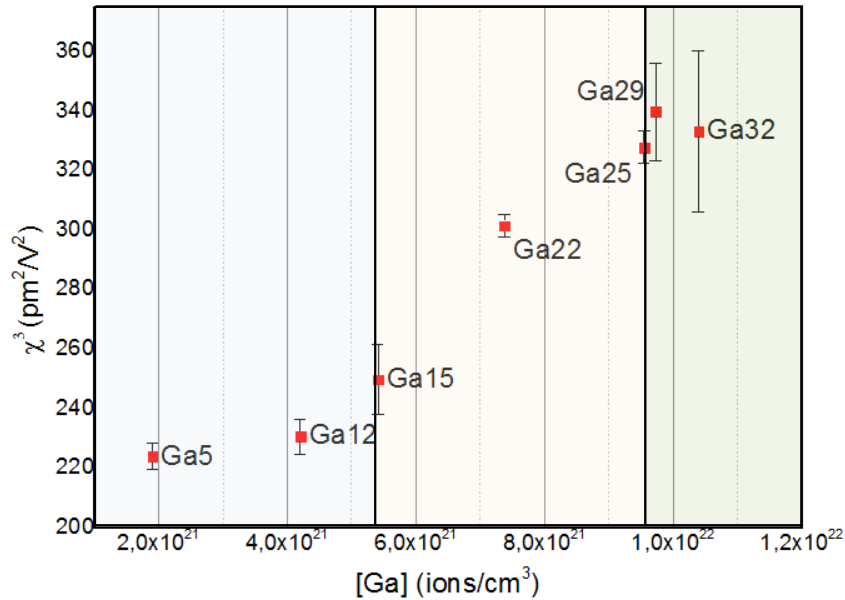


Figure IV-11 : Susceptibilité d'ordre 3 des échantillons en fonction de la concentration en ions/cm³ de gallium.

Sur la Figure IV-11, la mesure de la génération de troisième harmonique dévoile tout d'abord une faible variation de la GTH jusqu'à 12% d'oxyde de gallium dans le verre. Au-delà de 12% de Ga₂O₃, le signal de GTH augmente fortement jusqu'à une concentration d'environ 25% puis apparaît un phénomène de saturation de l'effet non-linéaire. Il semble que l'évolution n'est pas simplement reliée à la concentration volumique en ions gallium. Cette évolution révèle les trois domaines de composition observés sur les mesures de transitions vitreuses. Une étude détaillée de la structure du réseau vitreux se montre donc nécessaire pour comprendre les évolutions observées.

III.7. Conclusion sur les propriétés des gallophosphates

Pour conclure, la densité, les propriétés thermiques et les propriétés optiques d'une série de verres de gallophosphates ont été présentées en fonction de la quantité d'oxyde de gallium dans la matrice. Les résultats sont résumés sous la forme d'un schéma dans la Figure IV-12.

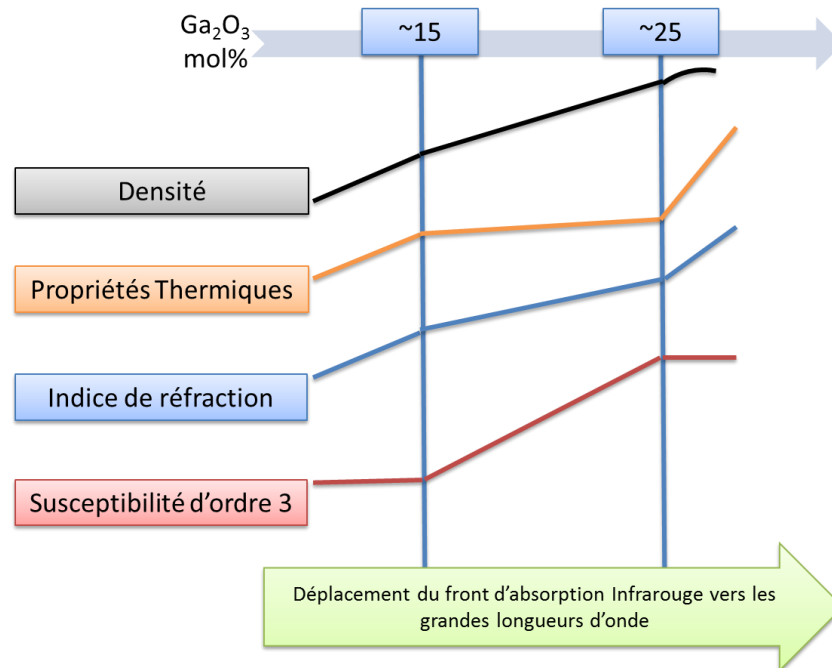


Figure IV-12 : Résumé schématique des propriétés des gallophosphates en fonction de la concentration en oxyde de gallium.

Trois domaines différents sont visibles dans les évolutions des propriétés. Le premier domaine est observable pour des concentrations en oxyde de gallium inférieures à 15 mol%, suite à quoi on observe une rupture d'évolution. Le deuxième domaine correspond à des variations de la quantité d'oxyde de gallium allant de 15 à 25 mol%. Le troisième domaine est situé au-delà de 25 mol% en Ga_2O_3 .

Ces évolutions sous forme de trois domaines sont liées à la concentration d'oxyde de gallium et donc aussi liées à la structure du réseau vitreux qui se modifie en fonction de l'addition de cet oxyde. La structure vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ est explorée dans la suite de cette étude.

IV. Investigation de la structure vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--NaPO}_3$

Comme le gallium est un élément du groupe 3A dans le tableau périodique, situé directement en dessous de l'aluminium, on s'attend donc à ce que la structure locale autour de l'ion gallium dans le réseau vitreux soit comparable à celle de l'aluminium^{15,16}. Les oxydes d'aluminium et de gallium sont considérés comme jouant un rôle d'oxydes intermédiaires dans la formation du verre. Les ions gallium peuvent donc se trouver sous trois états de coordination : $^{[j]}\text{Ga}$, où j peut être égal à 4, 5 ou 6. Les sites $^{[6]}\text{Ga}$ et $^{[5]}\text{Ga}$ sont généralement considérés comme ayant un comportement de modificateur dans les verres. En effet, pour ceux-ci, la charge est compensée par la combinaison d'oxygènes « pontants » et « non pontants » entres les phosphores et le gallium, comme montré dans la Figure IV-13. Lorsque $^{[4]}\text{Ga}$ est en coordination tétraédrique, cela indique au contraire une participation à la formation du réseau vitreux^{15,27}.

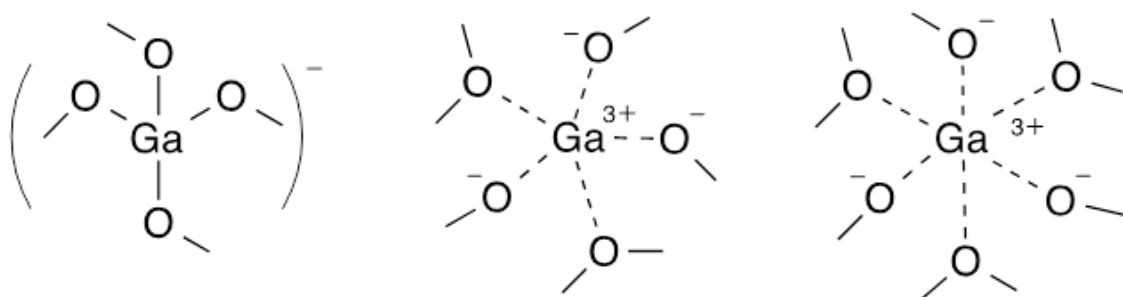


Figure IV-13 : Représentations schématiques des structures d'unités de gallium sur une courte distance.

Comme les échantillons étudiés ici sont des verres ternaires, une classification plus complète basée sur la notation Q_m^n va être utilisée au regard des analyses RMN, où n représente le nombre d'ions phosphore plus proches voisins (ou NNN pour « Next Nearest Neighbor ») et m représente le nombre d'ions gallium plus proches voisins.

On utilise différents types de techniques pour déterminer la structure de nos verres gallo-phosphates : les spectroscopies Raman et infrarouge, puis RMN.

IV.1. Etude structurale par spectroscopies Raman et infrarouge

La Figure IV-14 et la Figure IV-15 montrent respectivement les spectres Raman et infrarouge enregistrés sur les verres gallo-phosphates.

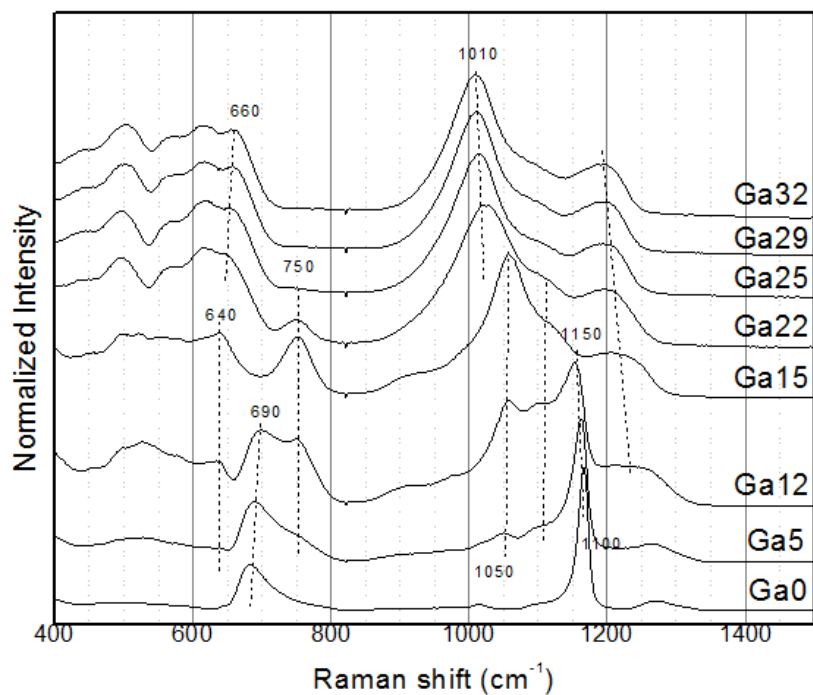


Figure IV-14 : Spectre Raman normalisé des échantillons de gallophosphates de sodium en fonction de la quantité d'oxyde de gallium.

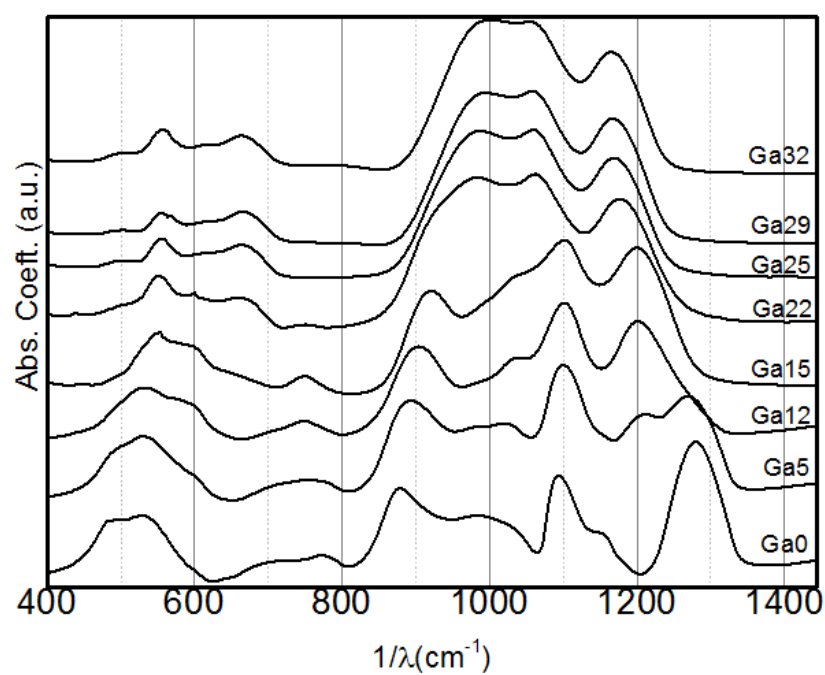


Figure IV-15 : Spectre infrarouge normalisé des échantillons de gallophosphates de sodium en fonction de la quantité d'oxyde de gallium.

IV.1.1. Résumé des assignements des bandes observées en spectroscopie

Le Tableau IV-3 permet de résumer la position des bandes observées en spectroscopie Raman et infrarouge, ainsi que les attributions recensées dans la littérature.

Position	Bandes Raman	Bandes Infrarouges	Ref.
500 cm ⁻¹	Flexion du GaO ₄		28
~ 590 cm ⁻¹		Vibration du GaO ₆ et déformation du O-P-O	29,30
~ 640 cm ⁻¹	Elongations du GaO ₄	Modes vibrationnels des tétraèdres de GaO ₄	25,28,31-33
~ 690 cm ⁻¹	Elongations sym. des liaisons P-O-P reliant les unités Q ²		5,32
~ 750 cm ⁻¹	Elongations sym. des liaisons P-O-P reliant les unités Q ¹		5,25,32,34
~ 880 cm ⁻¹		Vibrations asym. Des chaînes de P-O-P reliant des unités Q ²	35
~920 cm ⁻¹	Elongations sym. des PO ₄ dans les Q ⁰ + Vibrations asym. des P-O-P	Vibrations associées aux liaisons des P-O-P	5,25,32,35
~1000-1050 cm ⁻¹	Vibrations sym. des espèces (ØPO ₃ ²⁻) Q ¹	Vibrations asym. Des P-O-P et élongations sym. des groupements terminaux (ØPO ₃ ²⁻) Q ¹	5,32,35
~1100 cm ⁻¹	Elongations sym. PO ₂ dans les Q ² + Vibrations asym. des (ØPO ₃ ²⁻) Q ¹	Elongations asym. Des groupements terminaux (ØPO ₃ ²⁻) Q ¹	35,36
~1150 cm ⁻¹	Elongation sym. des (PØ ₂ O ₂ ⁻) Q ²	Vibrations associées aux entités Q ²	5,32,35
1200-1230 cm ⁻¹	Elongation asym. PO ₂ dans les Q ²		5
~1270 cm ⁻¹	Elongations sym. des (P=O) dans les unités de Q ³	Vibrations associées aux entités Q ² et Q ³	35,37

Tableau IV-3 : Résumé des attributions pour les spectres Raman et infrarouge.

IV.1.2. Verre phosphate – Ga0 : Echantillon de référence

L'échantillon Ga0 qui correspond à l'échantillon de référence, NaPO_3 vitreux, et les spectres vibrationnels de celui-ci sont largement décrits dans la littérature ^{38,39}. Dans le spectre Raman, les bandes autour de 1150 et 680 cm^{-1} sont respectivement assignées aux vibrations d'étirements asymétriques des $(\text{P}\text{O}_2\text{O}_2)$ Q^2 des oxygènes terminaux et aux vibrations d'étirements symétriques des liaisons (P-O-P) avec des atomes de phosphores dans les tétraèdres $(\text{P}\text{O}_2\text{O}_2)$ Q^2 . ^{8,23-25}

D'après Velli *et al.*, dans le spectre infrarouge, la bande à 1280 cm^{-1} est attribuée aux unités $(\text{P}\text{O}_2\text{O}_2)$ Q^2 et $(\text{P}\text{O}_3\text{O})$ Q^3 . Une bande est observée à environ 1160 cm^{-1} et est également assignée au Q^2 . La bande à 1100 cm^{-1} est attribuée aux modes d'étirements asymétriques des groupes terminaux d'unités (OPO_3) Q^1 . Les vibrations aux alentours de 1020 cm^{-1} correspondent aux vibrations asymétriques des P-O-P, et finalement la bande à 880 cm^{-1} correspond aux vibrations asymétriques des chaînes P-O-P avec des unités Q^2 $(\text{P}\text{O}_2\text{O}_2)$ ³⁹.

L'ajout d'oxyde de gallium conduit à des modifications des spectres Raman et infrarouge. L'étude des spectres et l'attribution des bandes de vibration est réalisée par domaine de fréquences.

IV.1.3. Domaine des hautes fréquences – 1400 à 1200 cm^{-1}

Dans le domaine des hauts nombres d'ondes, les bandes IR aux alentours de 1280 cm^{-1} pour l'échantillon de Ga0 se déplacent vers 1200 cm^{-1} avec l'introduction progressive d'oxyde de gallium. Dans le spectre Raman du Ga5, un large épaulement apparaît à environ 1230 cm^{-1} et se déplace vers 1200 cm^{-1} puis 1150 cm^{-1} lorsque la composition s'enrichit en gallium. Il gagne en intensité par rapport à la bande à 1280 cm^{-1} qui disparaît complètement. La bande est attribuée aux mouvements élastiques des deux oxygènes non-pontants liés au phosphore dans les tétraèdres de type Q^2 . ⁵ Ce changement résulte de la modification de l'environnement des oxygènes non-pontants des unités Q^2 $(\text{P}\text{O}_2\text{O}_2)$. Cet effet est directement relié à la diminution de la concentration en sodium qui joue le rôle de modificateur pour le réseau vitreux et à l'apparition des polyèdres de gallium qui agissent comme des compensateurs de charges des groupements phosphates ⁴⁰.

Dans le spectre Raman, la bande observée à 1270 cm^{-1} pour les spectres des échantillons Ga0 et Ga5 peut être attribuée au mode élastique des liaisons P=O des tétraèdres Q^3 . ³⁷ Cette bande n'est plus visible au-delà de 20% de Ga_2O_3 introduit.

IV.1.4. Domaine des moyennes fréquences – 1160 à 800 cm^{-1}

Pour le domaine spectral des spectres Raman compris entre 800 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} , l'addition de Ga_2O_3 dans le réseau vitreux entraîne l'apparition d'un doublet à 1050 et 1100 cm^{-1} . La bande à 1050 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration symétrique des espèces (QPO_3) Q^1 ,⁸ tandis que la bande à 1100 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration symétrique de tétraèdres de type (PQ_2O_2) Q^2 ,⁸ mais aussi à la vibration asymétrique des espèces (QPO_3) Q^1 .⁵ Pour l'échantillon Ga15, la bande à 1050 cm^{-1} devient dominante. Pour les échantillons de Ga15 à Ga32, les vibrations se déplacent vers les basses fréquences et témoignent de l'interaction des unités phosphates avec les ions gallium.

Dans les spectres infrarouges, la bande aux alentours de 1100 cm^{-1} , attribuée par L. L. Velli *et al.* aux modes asymétriques élastiques des fins de groupes des unités phosphates (QPO_3) Q^1 , diminue progressivement avec le taux d'oxyde de gallium et n'est plus visible au-dessus de 20% de Ga_2O_3 .³⁹ La bande entre 900 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} est reliée à la liaison de P-O-P. La vibration n'est pas visible au-dessus de 20 mol% de Ga_2O_3 introduit. La bande proche de 880 cm^{-1} attribuée aux longues chaînes P-O-P est déplacée vers les domaines de hauts nombres d'onde et n'est plus visible pour l'échantillon Ga29. Pour les fortes concentrations en oxyde de gallium, Ga29 et Ga32, les deux bandes principales vers 1000 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} correspondent aux vibrations respectives des liaisons P-O-P et des groupes de fin de chaîne phosphate (QPO_3) Q^1 .

IV.1.5. Domaine des basses fréquences – de 800 à 500 cm^{-1}

Dans les spectres Raman, la bande à 750 cm^{-1} correspond aux élongations symétriques des liaisons (P-O-P) des atomes de phosphore dans les unités tétraédriques Q^1 .^{23,31,33} Elle augmente quand Ga_2O_3 est incorporé dans la matrice jusqu'à une intensité maximum pour 15 mol% de Ga_2O_3 . Ensuite, l'intensité de la bande diminue rapidement pour les échantillons Ga20 et Ga22 et devient quasiment inexistante pour des taux supérieurs. On note également que dans les spectres Raman avec plus de 15 mol% de Ga_2O_3 , la bande à 690 cm^{-1} attribuée aux vibrations P-O-P dans les longues chaînes phosphates a presque disparue.

Concernant l'attribution de bandes associées à l'oxyde de gallium, Belkebir *et al.* et Zhao *et al.* relient une bande Raman à 640 cm^{-1} au mode de vibration des tétraèdres de GaO_4 .^{24,25,31,33} Les vibrations des ions Ga^{3+} en coordination 6 sont citées par Myaji *et al.* entre 500 cm^{-1} et 600 cm^{-1} .²² De telles bandes sont visibles dans les spectres Raman et deviennent de plus en plus intenses lorsque la concentration en oxyde de gallium augmente dans les verres. Sur les spectres IR, un épaulement vers

590 cm^{-1} peut être observé dans le spectre infrarouge pour des échantillons Ga5, Ga12 et Ga15 qui disparaît pour les fortes concentrations en oxyde de gallium. L'attribution des bandes dans ce domaine spectral n'est pas évidente. Pickup *et al.* ont reporté dans les verres de phosphate de gallium que la vibration proche de 590 cm^{-1} pouvait être attribuée aux modes de déformations des O-P-O ²⁹.

Pour les échantillons Ga32, Ga29 et Ga25, les spectres de vibrations (Raman et infrarouge) sont vraiment similaires et laissent entrevoir qu'à partir de Ga25, un nouveau réseau vitreux s'établit.

Les spectroscopies Raman et infrarouge nous donnent des informations sur la structure du verre et en particulier permettent de laisser entrevoir un raccourcissement des chaînes phosphates. Les ions gallium semblent occuper des sites tétraédriques et octaédriques. L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui est décrite à la suite va permettre de compléter cette étude et va apporter des informations quantitatives.

IV.2. Etude structurale par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

IV.2.1. Analyses de la RMN-MAS ⁷¹Ga

La technique de RMN-MAS pour l'état solide est un outil puissant pour examiner la structure locale autour du nucléus sondé (pour lequel le spin nucléaire est différent de 0) dans un matériau tel que le verre. Cette technique est couramment utilisée pour comprendre et décrire les réseaux vitreux à courte distance quand ils contiennent des nuclei sensibles comme ²⁷Al, ³¹P, ²³Na, ¹¹B, etc ⁴¹⁻⁴³. Cependant, en dépit des similarités entre le gallium et l'aluminium, l'investigation des nuclei ⁷¹Ga ou ⁶⁹Ga par RMN dans des matériaux désordonnés est beaucoup plus difficile que l'étude du nucléus ²⁷Al, à cause de l'interaction quadripolaire importante de l'ion gallium ($Q = 0.11 \times 10^{-28} \text{ m}^2$), ce qui mène à des spectres élargis et flous ^{22,25,44}. L'utilisation d'un haut champ magnétique de 21.1 T (900 MHz) combiné à une sonde MAS, nous a offert de nouvelles possibilités pour améliorer la résolution des spectres de RMN pour le ⁷¹Ga (National ultra-Field NMR facility for Solids à Ottawa, Canada).

Les spectres de RMN-MAS du ⁷¹Ga sont enregistrés sur les échantillons de verre, avec pour référence $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ et sont présentés dans la Figure IV-16.

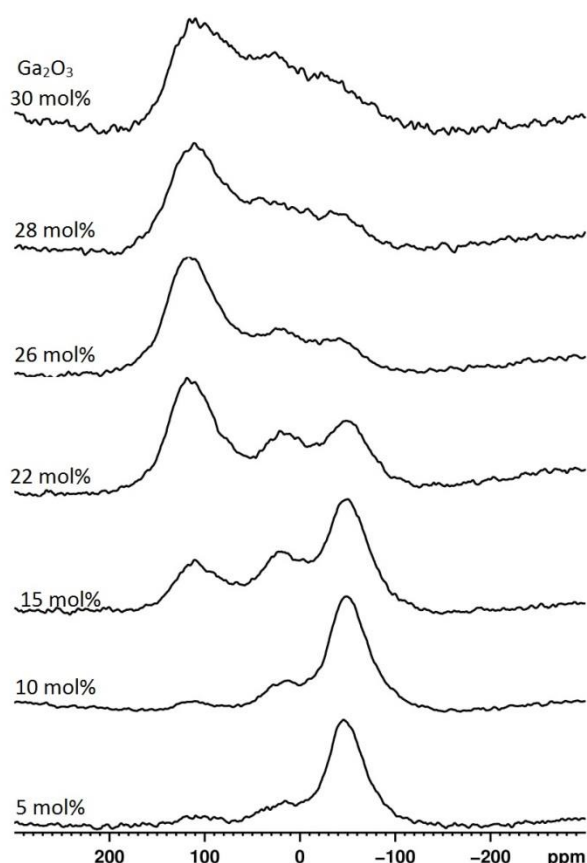


Figure IV-16 : Spectres de RMN-MAS du ^{71}Ga obtenus à 21,1 T et à une vitesse de rotation de 60 KHz des échantillons de verres de gallophosphate de sodium en fonction de la quantité en oxyde de gallium.

Chaque spectre montre la présence de trois résonnances larges qui se chevauchent et dont l'intensité dépend de la composition des échantillons. Pour une concentration de 5 % en oxyde de gallium, le pic principal est centré sur -40 ppm, avec deux pics moins intenses à 20 et 100 ppm. En tenant compte des études préliminaires du ^{71}Ga dans les sites de coordination 4 et 6^{45,46} et des études des corrélations entre l'aluminium et le gallium par Bradley⁴⁵ et Massiot⁴⁶, on peut attribuer le pic avec la plus haute fréquence au site tétraédrique $^{[4]}\text{Ga}$, le pic avec la plus basse fréquence au site octaédrique $^{[6]}\text{Ga}$, et le pic du milieu à un site de coordination 5 $^{[5]}\text{Ga}$. Avec l'addition croissante de Ga_2O_3 , l'intensité du pic de $^{[4]}\text{Ga}$ augmente alors que celle du $^{[6]}\text{Ga}$ diminue. L'intensité du pic de $^{[5]}\text{Ga}$ reste relativement constante en fonction du taux en oxyde de gallium comparée au signal total de la RMN du ^{71}Ga . Pour des concentrations supérieures à 25 mol% de Ga_2O_3 , seuls des changements mineurs sont observés.

La fonction de distribution de Czjzek a été utilisée pour reproduire la forme des pics afin de tenir compte des effets combinés des gradients de champs électriques et de la distribution des déplacements chimiques (voir la Figure IV-17) ^{47,48}.

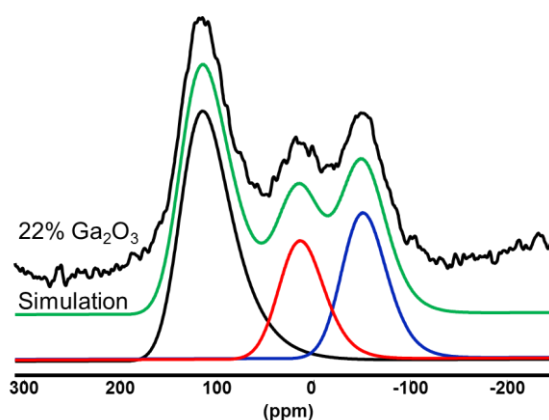


Figure IV-17 : Spectres expérimentaux et calculés de RMN-MAS du ^{71}Ga de l'échantillon de Ga22 avec la modélisation des pics pour le $^{[4]}\text{Ga}$, le $^{[5]}\text{Ga}$ et le $^{[6]}\text{Ga}$.

En déterminant l'aire sous le pic, pour chaque unité structurale du gallium et en le divisant par le signal total de la RMN du ^{71}Ga , la fraction relative de chaque type d'environnement peut être extraite et représentée en fonction du taux en oxyde de gallium comme le montre la Figure IV-18.

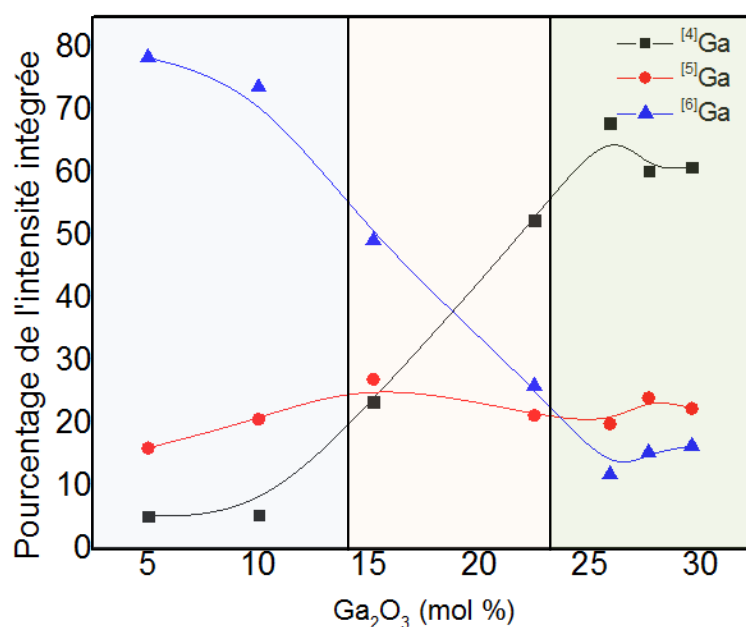


Figure IV-18 : Intensité RMN intégrée pour le $^{[4]}\text{Ga}$, le $^{[5]}\text{Ga}$ et le $^{[6]}\text{Ga}$.

La fraction d'ions gallium en coordinence 6 diminue de 79 à 11% lorsque la quantité de Ga₂O₃ augmente de 5% à 25%. La tendance inverse est observée pour les ions gallium en coordinence 4 : sa

concentration augmente de 5 à 68% dans la même fourchette de composition. Au-delà d'un taux de 25 mol% de Ga_2O_3 , la proportion des différentes unités structurales devient constante.

Une autre façon de visualiser les données est de tracer les fractions de polyèdres de gallium recalculées par rapport au nombre total de polyèdres de gallium et de phosphore, comme on peut le voir sur la Figure IV-19.

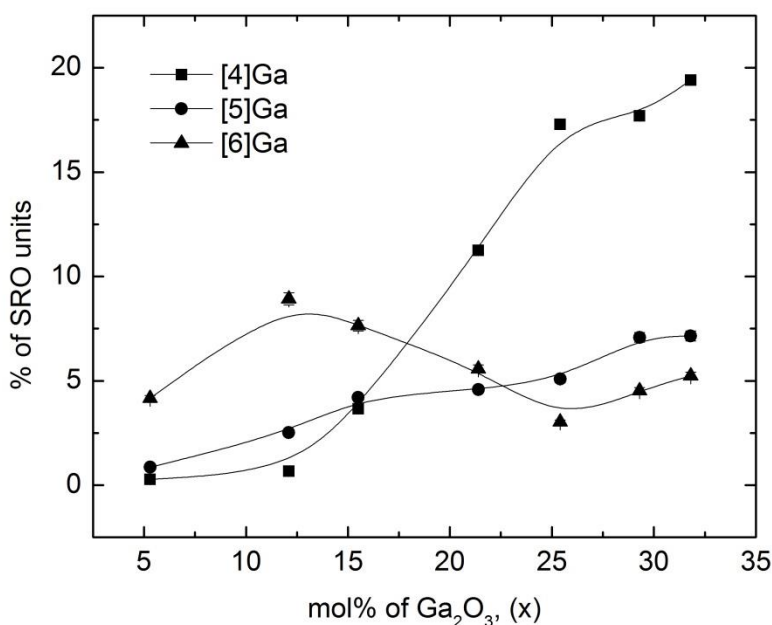


Figure IV-19 : Concentration en $^{[4]}\text{Ga}$, $^{[5]}\text{Ga}$ et $^{[6]}\text{Ga}$ par rapport à la quantité d'unités ordonnées à courte distance (ou SRO units : Short Range Order units).

Ainsi, on peut observer que les teneurs en $^{[6]}\text{Ga}$ semblent osciller entre 4 et 9 % du total d'unités structurales gallate ou phosphate dans le verre, avec trois régimes correspondant approximativement aux domaines : 0-12, 12-25 et 25-32 mol% de Ga_2O_3 rappelant les régions détectées dans les données de Tg. Le site octaédrique est prépondérant pour des concentrations en oxyde de gallium inférieures à 15 % puis diminue fortement. La quantité de $^{[4]}\text{Ga}$ suit une évolution inverse, avec une forte augmentation correspondant à la diminution de $^{[6]}\text{Ga}$. Les $^{[5]}\text{Ga}$ augmentent régulièrement pour atteindre un maximum de 7 %. Ce comportement peut-être indicatif de son rôle comme élément structural de transition entre les gallium de coordination 4 et 6, cette hypothèse ayant déjà été proposée dans le cas de l'aluminium ou du silicium $^{[5]}\text{Al}$ ou $^{[5]}\text{Si}$ ⁴⁹⁻⁵¹.

En plus du changement de profil de concentration de chaque unité structurale, des changements dans les valeurs de déplacements chimiques isotopes peuvent donner des informations sur l'évolution de la structure du réseau vitreux.

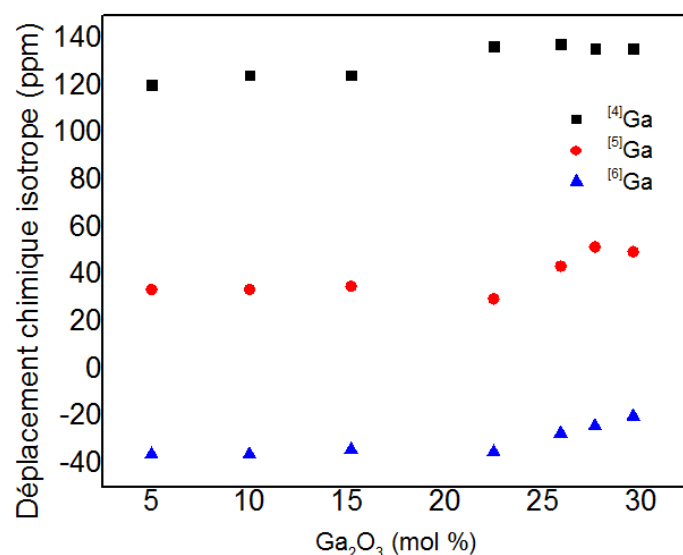


Figure IV-20 : Déplacement chimique isotrope du ⁷¹Ga pour le [⁴Ga], le [⁵Ga] et le [⁶Ga].

La Figure IV-20 montre que les déplacements chimiques isotropes, δ_{iso} , obtenus pour tous les types de polyèdres sont relativement constants jusqu'à approximativement 20 mol% de Ga₂O₃. Au-delà de 22 mol% de Ga₂O₃, le déplacement chimique δ_{iso} de [⁴Ga] augmente et reste constant avec l'augmentation de Ga₂O₃. Les valeurs de δ_{iso} de [⁵Ga] et [⁶Ga] augmentent à leur tour pour les concentrations en oxyde de gallium supérieures à 22 mol%. Le faible, mais néanmoins distinct changement de δ_{iso} observé pour les coordinations 5 et 6 au-delà de 22 mol% de Ga₂O₃ peut signaler l'apparition de plus proches voisins du Ga avec des liaisons du type Ga-O-Ga.

IV.2.2. Analyses de la RMN-MAS ^{31}P

Les spectres de RMN-MAS du ^{31}P ont été mesurés sur les échantillons, avec pour référence H_3PO_4 (85%) et peuvent être observés dans la Figure IV-21.

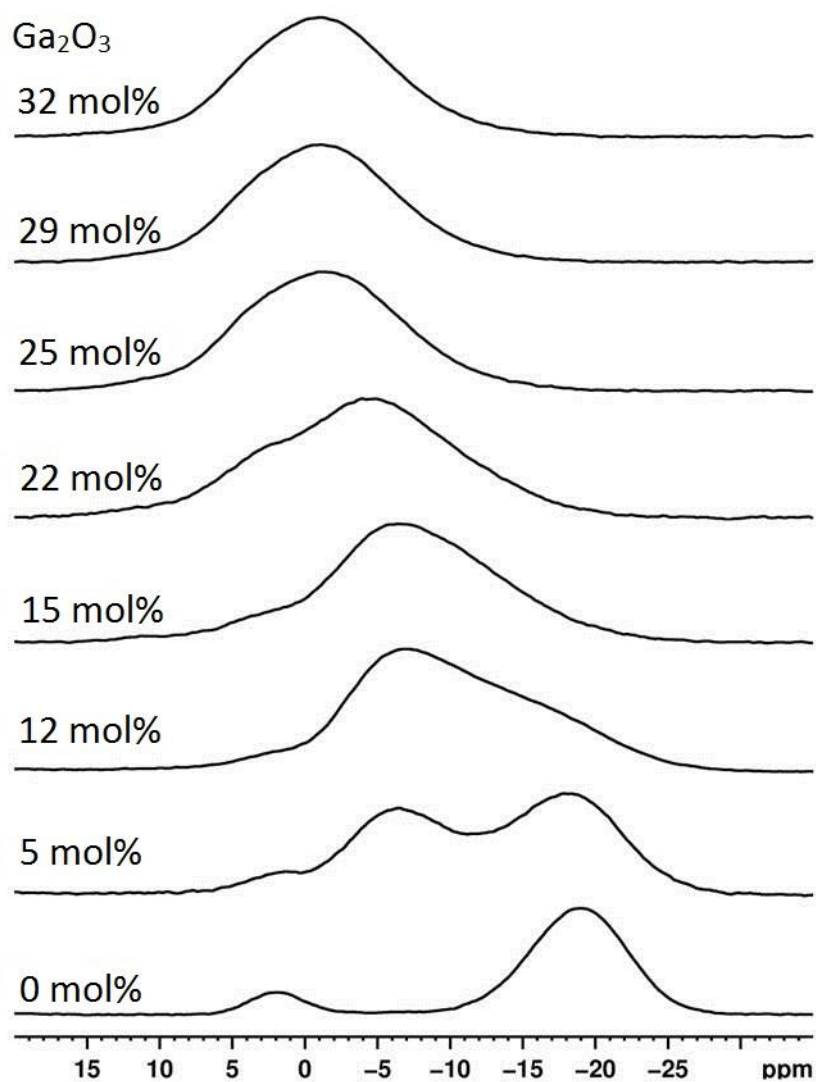


Figure IV-21 : Spectres de RMN-MAS du ^{31}P des échantillons de verres de gallophosphates de sodium en fonction de la quantité en oxyde de gallium.

Les spectres de RMN du ^{31}P ont été désommés en utilisant une série de pics de forme gaussienne, comme pour le spectre donné en exemple dans la Figure IV-22.

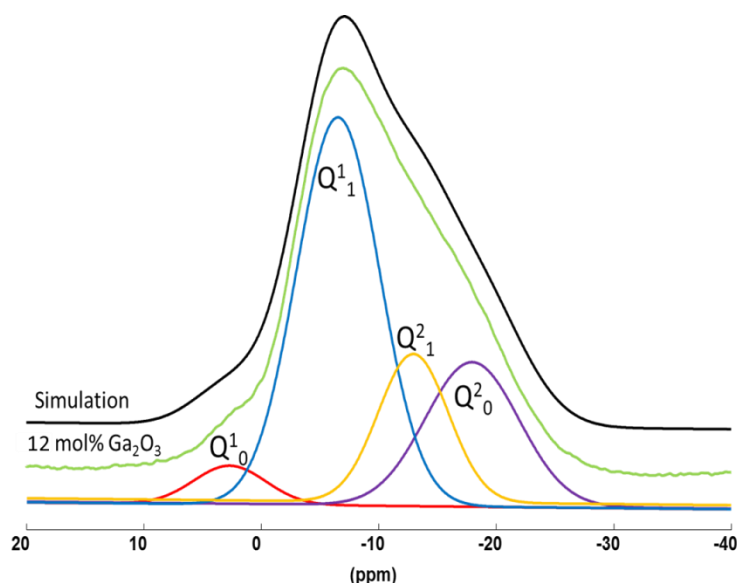


Figure IV-22 : Désommmation du spectre de l'échantillon à 12 mol% de Ga_2O_3 .

Plus exactement, le spectre du verre binaire NaPO_3 a été désommé en utilisant deux bandes à 1,8 ppm et -18,8 ppm. Les bandes à 1,8 et -18,8 ppm sont respectivement attribuées aux unités Q_0^1 (terminaison de chaînes phosphates) et Q_0^2 (groupement phosphate au sein d'une chaîne P-O-P-O-P). Le spectre de Ga5 est désommé grâce aux mêmes pics que pour le verre NaPO_3 , mais avec un léger ajustement dans le déplacement chimique pour prendre en compte les ions gallium. Pour des concentrations croissantes en oxyde de gallium, la désommmation est réalisée en ajoutant le nombre minimum de pics nécessaires entre le pic des unités Q_0^1 et celui des unités Q_0^2 . Chaque pic conserve pour l'étude la même position, et est donc éliminé s'il ne permet pas de simuler les spectres. A cause du chevauchement significatif de la plupart des pics composant les spectres RMN du phosphore et des multiples facteurs pouvant influencer leur position, l'interprétation est plus délicate que dans le cas de la RMN-MAS du ^{71}Ga .

Comme pour le gallium, on détermine la fraction relative de chaque type d'environnement du phosphore dans le verre, et celles-ci sont visualisées à la Figure IV-23 en fonction du taux d'oxyde de gallium.

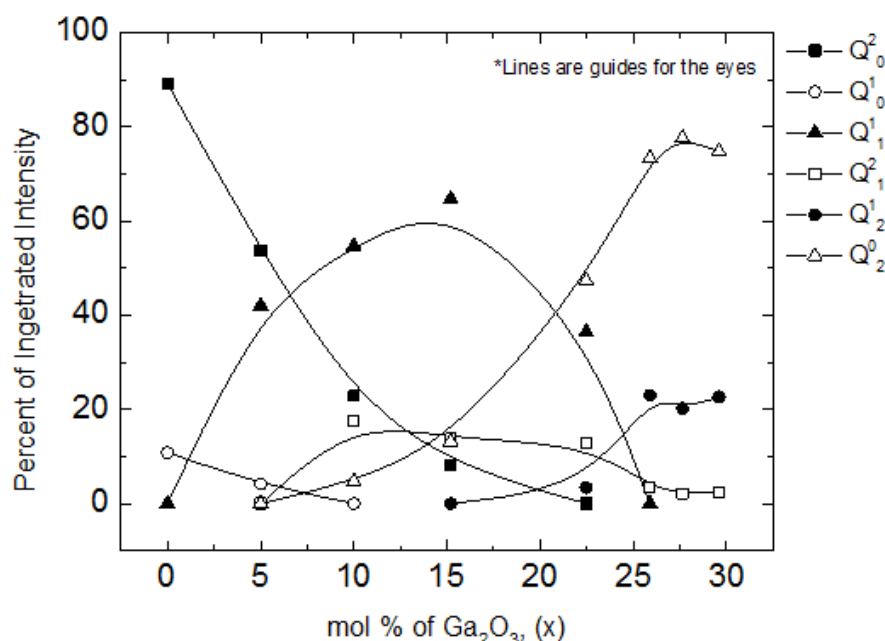


Figure IV-23 : Intensité RMN intégrée pour les espèces de phosphore présentes dans le réseau vitreux.

Pour le verre binaire sodium phosphate (c.-à-d. 0 mol% de Ga_2O_3), le spectre possède deux pics à 1,8 et -18,8 ppm⁵. Ce verre binaire, comme indiqué précédemment, est constitué d'un réseau à une dimension composé de longues chaînes P-O-P constituées d'unités elles-mêmes Q^2 et terminées par des Q^1 . Avec l'addition de Ga_2O_3 , un nouveau pic est observé à -7 ppm, qui peut être attribué aux chaînes modifiées par les ^{67}Ga présents dans la deuxième couche de coordination, Q^2_1 (le chiffre 1 indique que le phosphore est proche d'un ^{67}Ga). En se basant sur la logique des liaisons de valence⁷, les ions gallium dans ce type de sites sont supposés se coordonner à des oxygènes dans les chaînes de phosphate (liantes, non-liantes et doublement liées) sans aucune dépolymérisation notable du réseau phosphate. En conséquence, les interactions avec les ions gallium de coordination 5 et 6 semblent se traduire par l'augmentation du déplacement chimique des Q^2 d'environ 10-12 ppm.

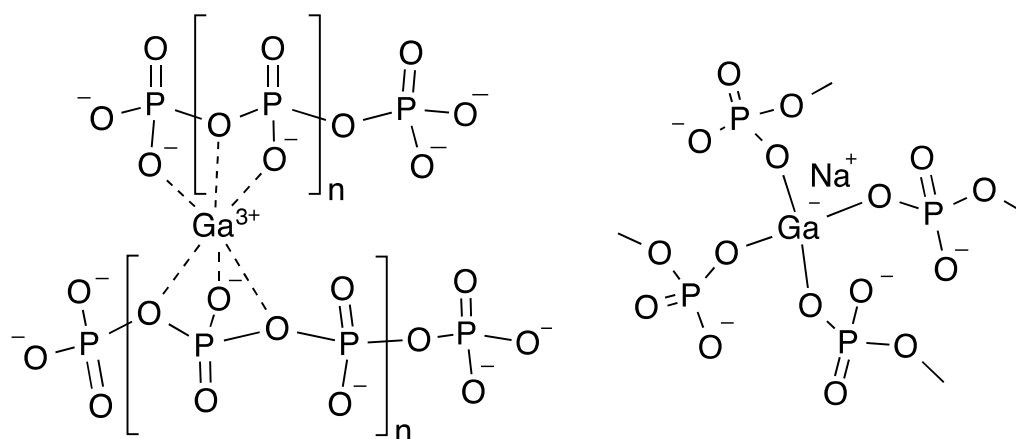


Figure IV-24 : Représentation schématique des rôles joués par les $^{[6]}\text{Ga}$ et $^{[4]}\text{Ga}$ dans la structure des verres de gallophosphates de sodium.

A 5 mol% de Ga_2O_3 , 10 atomes de gallium ajoutés vont influencer environ 30 atomes de phosphore, ce qui correspond à peu près à 32 mol% d'atomes de phosphore dans le verre. Ceci est en accord avec l'intensité importante du pic à -7 ppm.

A 12 mol% de Ga_2O_3 , presque tous les ions gallium ajoutés sont en coordination 5 ou 6 en accord avec la RMN-MAS du ^{71}Ga , permettant de supposer que la dépolymérisation des groupements phosphates est limitée. Les groupements $^{[5/6]}\text{Ga}$ relient les chaînes adjacentes par des interactions électrostatiques avec les oxygènes des chaînes. Par la logique de l'articulation décrite au-dessus, le déplacement chimique d'approximativement 85 % des ions phosphores dans le verre devrait être affecté par la présence d'ions gallium en site de haute coordination, ce qui est en accord avec l'évolution des intensités relatives des pics à -7 et à -20 ppm.

Dans le verre avec 15 mol% de Ga_2O_3 , une fraction significative des ions gallium ajoutés est présente en coordinence 4. Comme les chaînes Ga-O-Ga sont susceptibles d'être énergétiquement défavorisées¹⁵, les ions gallium en coordinence 4 sont supposés s'insérer au sein des chaînes de phosphates, formant initialement des unités Q^1 . En raisonnant sur le déplacement chimique de ^{31}P de façon identique à ce qui a été publié pour des verres alumino-phosphates étudiés par RMN de ^{27}Al - ^{31}P en double résonance⁵²⁻⁵⁴, on postulera que les unités Q^2 et les unités Q^1 ainsi formées ont des déplacements chimiques similaires. Un calcul, basé sur la supposition que tous les ions gallium sont en coordination 5 ou 6, mène à la conclusion qu'environ 105% des phosphores devraient se déplacer avec l'interaction des $^{[5/6]}\text{Ga}$. Ceci montre que ces sites sont en réalité saturés et confirme que quelques ions gallium doivent entrer dans les chaînes sous forme de tétraèdres.

La diminution de la proportion de sites $^{[6]}\text{Ga}$ entre 12-25 mol% de Ga_2O_3 peut être liée à la diminution de la proportion d'ions phosphore, privant ainsi les ions gallium de haute coordination de

sites potentiels. Les ions gallium ajoutés sont alors forcés de remplacer les ions phosphore dans les chaînes. Ainsi dans les verres avec 22 mol% de Ga_2O_3 , la plupart des ions gallium occupent des sites tétraédriques compensés par les ions sodium. Les spectres contiennent de nombreuses contributions qui apparaissent à des fréquences très proches : les $Q^2_{1(5/6)}$, les $Q^1_{1(4)}$, les $Q^0_{1(4)}$, $Q^1_{1(5/6)}$ et même probablement les $Q^1_{1(4)}$ avec des $^{[5/6]}\text{Ga}$ supplémentaires, ce qui se traduit par un pic élargi indifférencié de la RMN-MAS du ^{31}P , à partir de 25 mol % de Ga_2O_3 .

Le spectre de RMN MAS ^{31}P des échantillons contenant 25 à 32 mol% de Ga_2O_3 consiste donc en une unique et large bande aux alentours de 0 ppm, impliquant que tous les ions phosphore sont hautement influencés par les ions gallium plus proches voisins. Ces spectres sont pratiquement indiscernables en dépit de la quantité de Ga qui augmente.

IV.3. Structure vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--NaPO}_3$

L'addition de 5 à 12 mol% de Ga_2O_3 dans un verre NaPO_3 conduit à la formation d'ions gallium en coordinence 6 qui interagissent avec les oxygènes des chaînes phosphates. Les $^{[6]}\text{Ga}$ et $^{[5]}\text{Ga}$ forment approximativement 95% des unités structurales du gallium et sont intégrées dans le réseau à travers des interactions électrostatiques. Le manque d'unités Q^1_0 observé dans les spectres vibrationnels et RMN conforte l'hypothèse que le réseau est totalement interconnecté par la présence de ces unités structurales de gallium. Le schéma de connectivité est en accord avec ce qui a été trouvé dans la forme monoclinique de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ⁵⁵ et avec le travail de Zhang *et al.* En effet, ce travail montre que pour les verres alumino-phosphates de sodium avec $\text{P}/\text{Al} \geq 4$, tous les aluminiums interagissent de façon similaire avec des phosphores. Ceci implique un haut degré de proximité des ions aluminium avec les groupements phosphates indépendamment du nombre de coordination des aluminiums⁵⁴.

A 15 mol% de Ga_2O_3 , les sites de réticulation disponibles dans les chaînes de phosphates sont saturés par les ions gallium en coordinence 6, et le surplus d'ions gallium doit intégrer les chaînes phosphates pour éviter la formation de liaisons Ga-O-Ga. Ceci se traduit dans les données de la RMN du ^{71}Ga par une augmentation intense de la fraction de Ga de coordination 4 avec pour conséquence la diminution du ratio des ions gallium en coordinence 6. Une observation similaire a été faite dans les verres phosphates d'aluminium par Brow⁷, où l'augmentation abrupte du ratio des tétraèdres AlO_4 intervient au moment de la transition de la région métaphosphate ($\text{O}/\text{P} = 3.0$) à la région pyrophosphate ($\text{O}/\text{P} = 3.5$), où il n'y a plus de Q^2 . Ainsi, les données de RMN de ^{71}Ga de la Figure

sont similaires à celles présentées par Lang *et al.*⁵³ dans la Figure IV-25, mettant en évidence des environnements comparables des ions gallium *et al.*uminium dans les verres de phosphates.

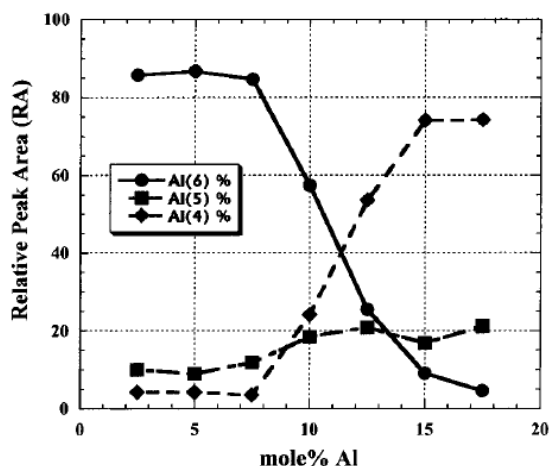


Figure IV-25: Evolution des environnements des aluminiums en coordination 4, 5 et 6 dans des verres en fonction de la teneur en aluminium mis en avant par Lang⁵³.

A 22 mol%, où le ratio de P/Ga est de 1,78 et le ratio O/P est de 3,75, les ions gallium $^{4}\text{[Ga]}$ composent 52% des unités structurales. Les chaînes phosphates ont été converties en groupement gallophosphates. En faisant l'hypothèse commune que les sites GaO_4 ne portent pas d'oxygènes non pontants, l'incorporation d'ions gallium dans les chaînes de phosphates augmente l'interconnectivité des chaînes adjacentes par la formation de quatre liaisons $^{4}\text{Ga-O-P}$. Cette analyse suggère que les vibrations observées en spectroscopies Raman et infrarouge autour de 1000 cm^{-1} correspondent aux vibrations impliquant les liaisons $\text{P-O-}^{4}\text{Ga}$. Ceci est corroboré par l'observation de déblindages supplémentaires, c'est-à-dire d'un déplacement chimique plus grand des pics de RMN du ^{31}P , 14 influencés par la proximité d'un ion gallium en position de proche voisin. La compensation de la charge locale peut-être affectée par deux mécanismes possibles. L'alternance stricte d'ions phosphore et gallium, où les tétraèdres de phosphate sont entourés par des oxygènes pontants formant un centre cationique, peut en principe satisfaire les exigences de compensation de charges. Ce type d'ordre à trois dimensions tend à produire des clusters et peut amener les verres vers la cristallisation, bien que ce ne soit pas observé dans le cas présent. Il est plus probable que les cations sodium se déplacent des oxygènes non pontants vers les ions gallium ayant un nombre de coordination plus élevé et associé avec les ^{4}Ga , laissant les groupements phosphates neutres. La présence des ions sodium favoriserait la formation de tétraèdres GaO_4 ²⁴.

Pour des concentrations en oxyde de gallium supérieures à 25 mol%, le ratio P/Ga est de 1,4 ou moins, l'environnement des ions phosphore est saturé par les ions gallium. En comparant avec les observations de Brow *et al.* sur les alumino-phosphates de sodium, on voit que la transition des régions des pyrophosphates ($O/P = 3.5$) aux orthophosphates ($O/P = 4.0$) implique des changements de structures ⁷. Augmenter la quantité de Ga_2O_3 n'a apparemment pas d'influence sur la RMN du ^{31}P ou sur les spectres vibrationnels du réseau phosphate, indiquant qu'en majorité le réseau du verre évolue peu et qu'il est constitué par des unités de phosphates et de gallates hautement interconnectées. En particulier, les régions des spectres IR et Raman au-dessus de 900 cm^{-1} n'évoluent plus avec l'ajout d'oxyde de gallium, confirmant que le nombre maximum de liaisons P-O-Ga a été formé. Les spectres de RMN du ^{71}Ga révèlent cependant de subtils changements dans les positions des pics, ce qui suggère que l'excès de Ga_2O_3 forme des liaisons Ga-O-Ga. Les positions invariantes des pics de la RMN du ^{71}Ga de 5 à 22 mol% de Ga_2O_3 indiquent que les déplacements chimiques de la RMN du ^{71}Ga ne sont pas vraiment sensibles au nombre d'ions phosphore plus proches voisins. Les déplacements observés au-dessus de 22 mol% sont faibles mais relativement significatifs, et peuvent être interprétés par l'apparition d'autres types de proches voisins. On suppose que la dissociation des ions gallium du réseau phosphate et la formation séquentielle de liaisons Ga-O-Ga se met en place. Celle-ci est probablement reliée à la limite de capacité de formation d'un verre dans ce système $NaPO_3$ - Ga_2O_3 .

IV.4. Conclusion sur la structure vitreuse des gallophosphates

Pour conclure, trois domaines sont observables dans l'évolution de la structure vitreuse du système $\text{NaPO}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, en fonction de la concentration en oxyde de gallium, comme présenté dans la Figure IV-26.

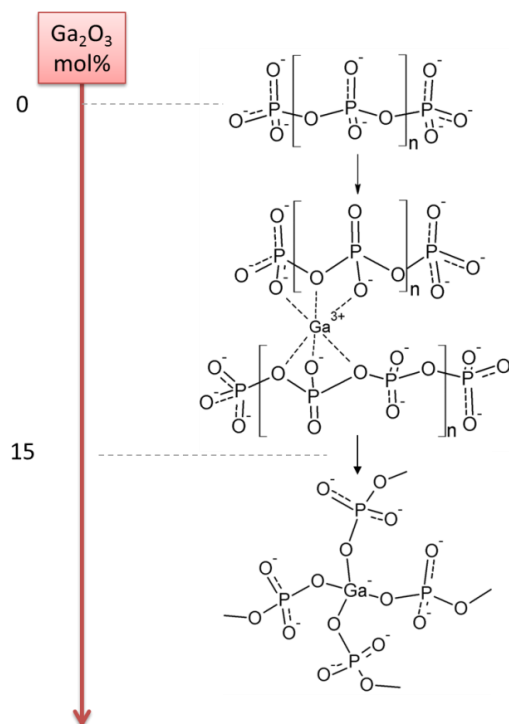


Figure IV-26 : Schéma de l'évolution de la structure des gallophosphates en fonction de la quantité d'oxyde de gallium.

Le premier domaine est visible pour des concentrations en oxyde de gallium comprises entre 0 et 15 mol%. Dans ce domaine, ce sont des ions gallium en coordination 6 qui rendent le réseau tridimensionnel.

A 15 mol% de Ga_2O_3 , une première rupture dans l'évolution de la structure est observée, à cause de la saturation des sites de réticulation entre les chaînes de phosphates. Une nouvelle variation de la structure est alors observée lorsque la quantité des ions gallium de coordination 4 augmente. Les chaînes phosphates sont converties en groupements gallophosphates.

Le troisième domaine commence pour une concentration en oxyde de gallium supérieure à 25 mol%. Ici, le réseau constitué par des unités de phosphates et de gallates hautement interconnectées évolue peu. La capacité à former un verre dans le système $\text{NaPO}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ est donc limitée pour les fortes concentrations en Ga_2O_3 .

V. Corrélation des propriétés à la structure vitreuse

La structure des verres gallophosphates proposée sur la base des résultats de spectroscopies permet d'établir des relations entre l'agencement du réseau vitreux et les propriétés mesurées en fonction de la quantité d'oxyde de gallium introduit.

Les données de T_g et de T_x , présentées dans l'étude des caractéristiques thermiques, montrent trois régions distinctes qui sont en corrélation avec les régimes structuraux identifiés précédemment. Jusqu'à 12 mol% de Ga_2O_3 , l'addition d'oxyde de gallium en coordinence 6 interconnecte les chaînes de phosphates à une dimension et de fait augmentent la connectivité du réseau et donc la température T_g . Ceci est d'ailleurs similaire à ce qui est rapporté pour les verres alumino-phosphates de sodium ⁵⁶. Entre 12 et 25 mol% de Ga_2O_3 , l'augmentation des températures T_g et T_x est faible, reflétant le fait que l'oxyde de gallium ajouté est majoritairement incorporé dans les chaînes de phosphates sous la forme de sites $^{[4]}Ga$. Dans ce domaine de composition, la modification principale de la structure vitreuse est due à la réduction de la diminution des chaînes de phosphates suite à l'introduction de gallium en sites tétraédriques. La faible augmentation de la T_g n'est probablement pas due à la faible augmentation de la connectivité du réseau conférée aux verres par le comportement formateur du gallium en coordination 4, mais plutôt à la diminution relative des liaisons ioniques Na-O. Au-delà d'une concentration de 25 mol% en Ga_2O_3 , la nette augmentation des T_g et T_x peut être en partie liée, comme précédemment, à la diminution du nombre relatif de liaisons ioniques Na-O par rapport à l'ensemble des liaisons Na-O et Ga-O formées, ainsi qu'à la présence en forte proportion de liaisons P-O- $^{[4]}Ga$ et à la formation progressive à nouveau de liaisons P-O- $^{[4]}Ga$. Cette évolution peut être comparée à la première région allant de 0 à 12 mol% de Ga_2O_3 . Brow *et al.* ont observé des comportements similaires de T_g dans les verres du système Al_2O_3 - $NaPO_3$ ⁷.

Les profils de densités, d'indices de réfraction et de susceptibilités d'ordre 3 des gallophosphate de sodium en fonction du taux d'oxyde de gallium, montrent plus ou moins clairement les trois zones de 0 à 12, de 12 à 25 et supérieure à 25 mol%. L'augmentation de la densité, de l'indice de réfraction linéaire ainsi que la susceptibilité d'ordre 3 avec la concentration de Ga_2O_3 est due au fait que le gallium est l'élément ayant la masse molaire la plus élevée ainsi que le rayon atomique le plus important dans le système considéré. Les trois zones observées sur les évolutions de ces propriétés peuvent être reliées aux différents environnements du gallium dans le réseau vitreux en fonction de la fraction de Ga_2O_3 présente dans le verre. On note que la susceptibilité d'ordre 3 est directement proportionnelle à la quantité d'ions gallium en coordination 4. En effet, la susceptibilité est faible lorsque les ions gallium sont en coordination 6 (< 12 mol%), puis elle augmente lorsque certains de

ces ions se placent en coordination 4 (12 à 25 mol%), puis n'évolue plus lorsque les quantités d'ions gallium en coordination 4 sont stables (> 25 mol%).

Dans le cas des alumino-phosphates, ces profils en fonction du taux de Al_2O_3 , indiquent tout d'abord une augmentation puis une diminution en fonction de la quantité d' Al_2O_3 ⁷. Ces comportements différents peuvent être expliqués par la taille plus petite des Al^{3+} par rapport aux Ga^{3+} relativement aux autres composants du verre. L'influence de la densité sur l'indice de réfraction du verre est également illustrée puisque celui-ci est relié à la fraction volumique des cations polarisables.

Cette étude nous a donc permis de présenter la structure du réseau vitreux des verres de gallophosphates de sodium en fonction de la quantité en oxyde de gallium incorporée dans le verre. D'autre part, les propriétés des verres telles que la densité, les caractéristiques thermiques et les propriétés optiques linéaires et non-linéaires ont aussi été étudiées en fonction de la concentration de Ga_2O_3 . Une corrélation est établie entre la structure et les propriétés.

Grâce à cette étude, on peut conclure que les verres gallo-phosphates de sodium proposent des indices de réfraction plus élevés que ceux des alumino-phosphates de sodium. Il existe une augmentation de la génération de troisième harmonique avec l'ajout d'oxyde de gallium.

VI. La structuration via Laser Femtoseconde

VI.1. *La photo-structuration*

L'utilisation d'impulsions laser femtoseconde avec des énergies de quelques centaines de nano-joules est devenue le procédé privilégié pour modifier en trois dimensions des matériaux transparents de façon micro- voire nanométrique. Cette technologie se développe actuellement de façon très importante et connaît depuis quelques années ses premières applications industrielles dans le domaine biomédical, des télécommunications, ou encore de la détection ⁵⁷⁻⁵⁹.

Au cours de l'irradiation d'une matrice vitreuse avec un faisceau laser femtoseconde, plusieurs propriétés physiques sont susceptibles d'être modifiées. La modification de l'indice de réfraction pour la fabrication de guides d'onde est historiquement le premier phénomène à avoir été étudié ⁶⁰. Les réactions photochimiques induites par irradiation laser ont déjà été explorées dans une large gamme de matrices vitreuses provenant du commerce ou de la recherche, dont les verres phosphates ⁶¹. Les matériaux structurés peuvent contenir ou non ⁶² divers ions métalliques nobles tels que l'ion cuivre Cu^{2+} ⁶³ ou l'ion argent Ag^+ ^{61,63} pour moduler leur photosensibilité.

Les verres contenant des nanoparticules métalliques ou des ions photosensibles sont particulièrement intéressants puisqu'ils peuvent être spécifiquement développés dans le but de répondre de façon optimale à la focalisation d'impulsions femtosecondes et/ou d'arborer des variations de propriétés optiques linéaires et non-linéaires ^{61,62}.

L'apparition de lasers à régime d'impulsions ultra-brèves a permis de nombreuses avancées technologiques. En effet selon l'optimisation des conditions d'irradiation, pour un matériau donné, différentes applications peuvent être envisagées. Par exemple, la silice fondue, considérée comme un verre étalon, affiche trois différents régimes de réponse selon la densité d'énergie par impulsion ou fluence laser. Ces régimes sont résumés dans la Figure IV-27.

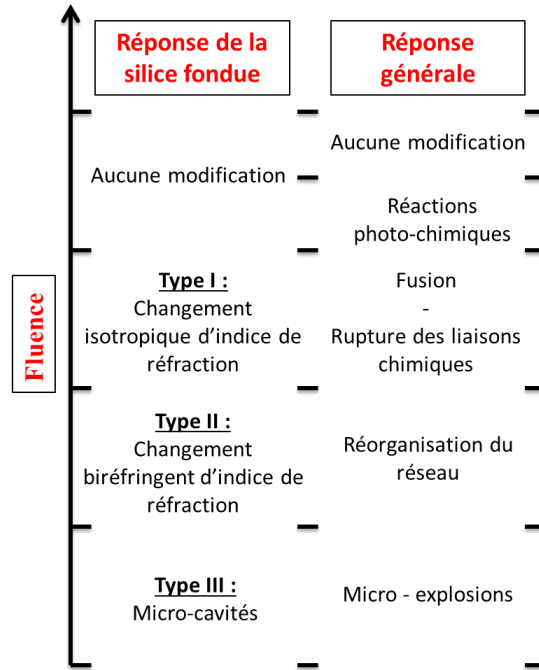


Figure IV-27: Les différents types de réponses de la silice fondue en fonction de la fluence en J.cm^{-2} d'un faisceau laser femtoseconde focalisé ⁶⁴.

A basse fluence (type I), le matériau subit une élévation de température suivie d'une trempe. Le changement d'indice de réfraction est isotrope ⁶⁵ et permet la fabrication de guides d'onde ⁶⁰ ou de réseaux de Bragg ⁶⁶. A des niveaux de fluences intermédiaires (types II), le changement est anisotrope ⁶⁶ impliquant l'élaboration de nanoréseaux ⁶⁷, et autorisant la fabrication d'objets pour le contrôle de polarisation ⁶⁸ ou de micro-réflecteurs ⁶⁹. A haute fluence (type III), la fabrication de mémoires optiques ⁷⁰ ou de cristaux photoniques ⁷¹ est permise via la création de micros-cavités, définies comme des cœurs à faible indice de réfraction enveloppés dans la matrice de verre ⁷¹.

Dans l'étude réalisée sur les gallo-phosphates de sodium, nous nous concentrons sur les régimes à basse et moyenne fluence. Dans le premier cas, notre matrice vitreuse est non-dopée. Dans le deuxième cas, l'introduction d'oxyde d'argent sera étudiée.

VI.2. L'inscription laser à basse fluence : modification d'indice

VI.2.1. Paramètres Laser et préparation des échantillons

Les irradiations laser ont été réalisées à l'aide d'un amplificateur régénératif Ti : saphir (RegA 9000, Coherent Inc.) opérant à une longueur d'onde centrale $\lambda_{\text{laser}} = 800 \text{ nm}$. Le train d'onde a un taux de répétition de $f_{\text{rep}} = 250 \text{ kHz}$ pour une durée d'impulsion d'environ $\tau = 80 \text{ fs}$ et une puissance moyenne disponible de 1,2 W en sortie. Pour chaque structure induite par laser, le faisceau est focalisé au sein du matériau à une profondeur constante de $180 \mu\text{m}$ (grâce à un objectif de microscope, newFocus, 40x d'ouverture numérique $N.A = 0,65$). Le diamètre du point focal a été estimé à $2\omega_0 = 0,9 \mu\text{m}$. Les échantillons sont montés sur une plateforme de translation 3D motorisée avec une résolution de 10 nm (Newport). Les vitesses d'écriture considérées ($V = 0,1 ; 1 \text{ et } 10 \text{ mm/s}$) permettent une estimation du nombre de pulses N qui se chevauchent à chaque position durant la structuration laser pour une vitesse de translation constante, grâce à l'équation suivante : $N = 2\omega_0 f_{\text{rep}} / V$. Les puissances moyennes ont été mesurées en sortie d'objectif, ce qui donne une estimation de la fluence des impulsions injectées, puisque $F = P / (f_{\text{rep}}(\pi \omega_0^2))$.

Les échantillons découpés et polis afin d'obtenir une surface uniforme sont présentés dans la Figure IV-28. Les échantillons sont assemblés afin d'obtenir la même surface pour chacun d'entre eux et ainsi obtenir les même paramétrages d'écriture laser et être capable de comparer les résultats obtenus dans les même conditions.

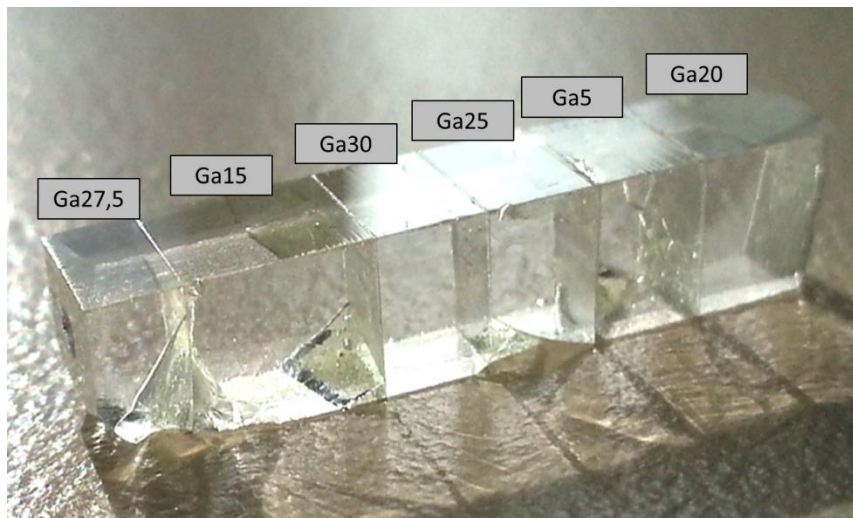


Figure IV-28: Échantillons assemblés pour l'obtention de paramètres identiques

VI.2.2. Modification de l'indice de réfraction : Microscopie

La Figure IV-29 montre les coupes transverses des modifications observables en microscopie à champ clair dans l'échantillon Ga20 de composition $80 \text{ NaPO}_3\text{-}20 \text{ Ga}_2\text{O}_3$. Des impulsions lumineuses de différentes énergies et différentes vitesses de déplacement de l'échantillon ont été explorées.

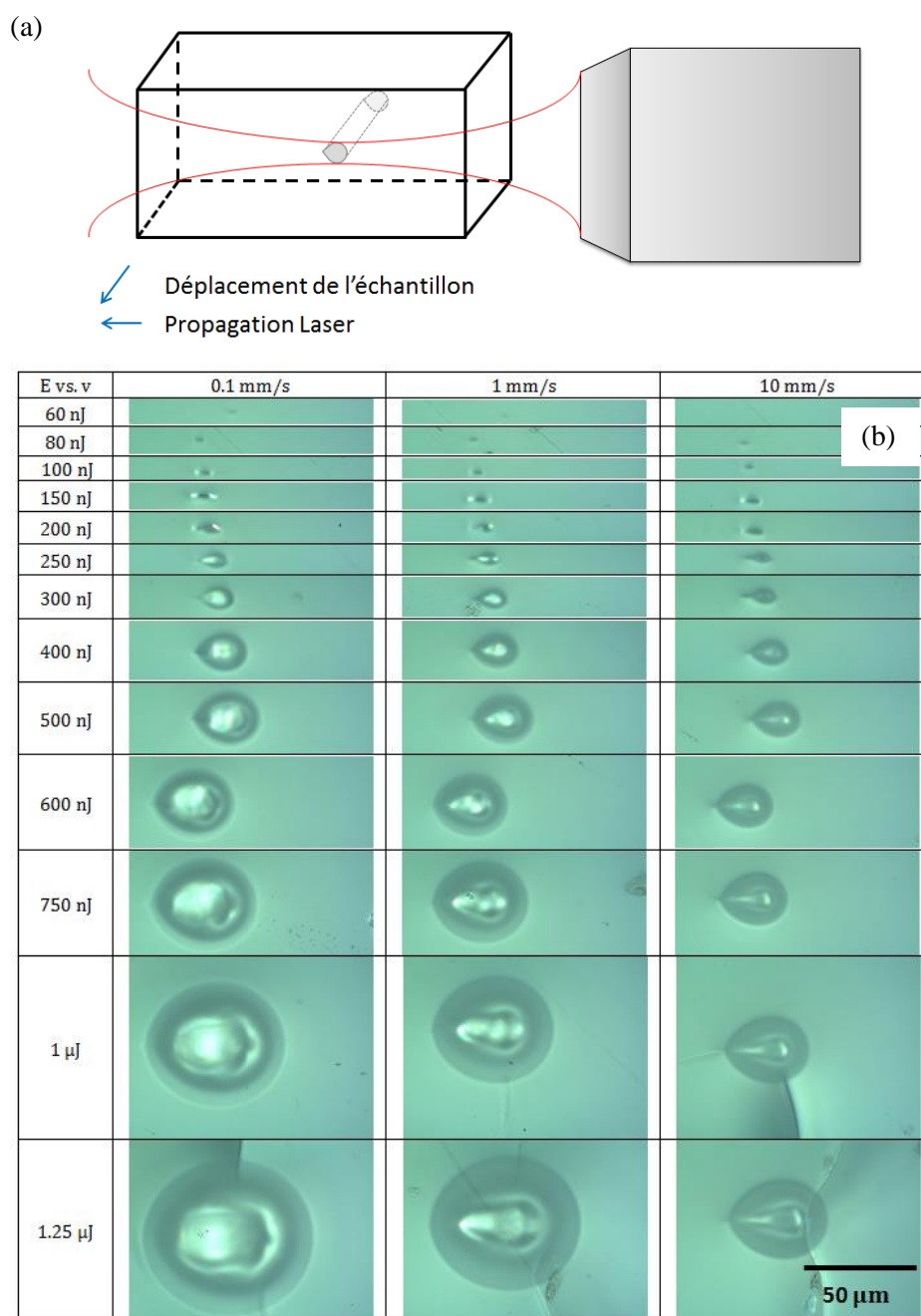


Figure IV-29: (a) Schématisation simplifiée de la manipulation d'irradiation laser femtoseconde et (b) Coupes transverses des changements induits dans un échantillon de gallo-phosphate Ga20.

Les profils transverses ont une forme elliptique selon la direction de propagation du faisceau. Le profil du laser avant injection n'a pas été corrigé pour limiter les pertes des guides d'onde, mais il est possible d'envisager la correction du profil afin de le rendre gaussien grâce à un filtrage de fréquence ⁷². Le guidage de la lumière n'a pas été évalué de façon quantitative.

Cependant, les irradiations donnent de nombreuses informations. Les changements de morphologies sont fortement dépendants de la combinaison de l'énergie de pulse du laser femtoseconde et de la vitesse d'écriture utilisée. En effet, selon l'énergie ou la vitesse utilisée, la taille des structures ou leur forme évoluent. La différence de forme des structures induites la plus visible est causée par la vitesse d'écriture. En effet, plus l'écriture laser est lente, plus le matériau a le temps de monter en température, ce qui induit un effet mémoire du matériau que l'on nomme incubation. L'augmentation de l'énergie agit surtout sur le diamètre des changements induits. L'emploi d'un laser à cadence suffisamment élevée permet de tirer profit du temps de relaxation thermique élevé par rapport au temps entre deux impulsions. L'accumulation de chaleur est donc importante pour toutes les conditions d'irradiation.

L'indice de réfraction local est un paramètre relativement important à mesurer. Il nous permet d'évaluer l'influence des modifications laser au sein de nos matrices vitreuses.

VI.2.3. Indice de réfraction

Quelques profils d'indices de réfraction mesurés par la méthode de microscopie de phase quantitative (QPM, quantitative phase microscopy)⁷³ dans les structures photo-induites présentées précédemment sont montrés en exemple dans la Figure IV-30, pour des énergies d'impulsion lumineuse et des vitesses d'écriture différentes. La mesure est effectuée pour une longueur d'onde de 550 nm.

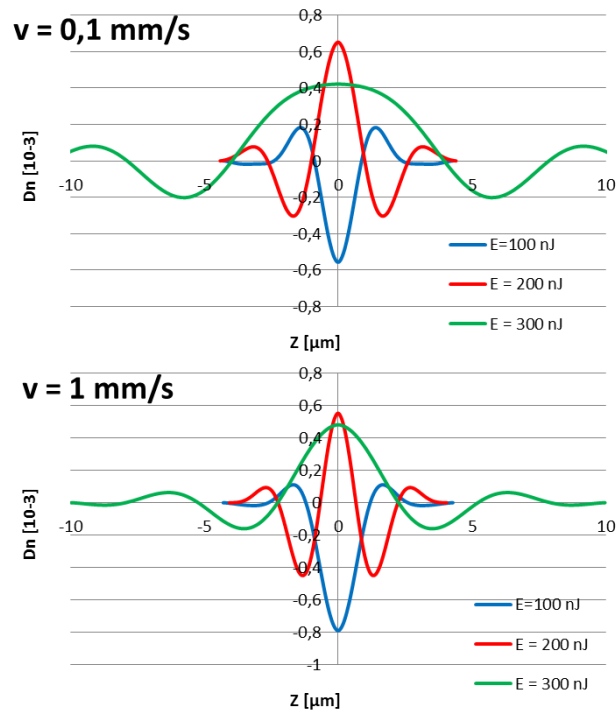


Figure IV-30 : Changement d'indice de réfraction des structures induites par inscription laser sur l'échantillon Ga20.

Le changement d'indice de réfraction maximum obtenu est de $1,1 \times 10^{-3}$. En se déplaçant du centre vers le bord de la zone irradiée, des variations positives et négatives de l'indice de réfraction sont observées, traduisant des modifications du matériau et des contraintes mécaniques différentes. A faible énergie, quelle que soit la fluence, la variation d'indice est négative au centre. Pour des impulsions de 300 nJ, une variation positive de l'indice de réfraction est observée au centre de la structure. Dans le cas d'une vitesse de déplacement faible, la zone de variation d'indice est large ($\sim 8 \mu\text{m}$) ; pour des vitesses de déplacement plus élevées de 1 mm/s, la largeur de la zone d'augmentation d'indice de réfraction est inférieure à $5 \mu\text{m}$. Les faibles vitesses favorisent l'accumulation thermique et un élargissement des zones affectées.

VI.2.4. Interprétations vis-à-vis des études structurales du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$

L'étude structurale complète présentée plus tôt dans le chapitre permet de mener un examen local des modifications photo-induites ⁷⁴. On fournit ici uniquement les résultats obtenus sur les échantillons Ga5, Ga20 et Ga27,5.

Pour ces échantillons, les guides d'onde ont été obtenus pour une énergie d'impulsion de 1,25 μJ et une vitesse d'écriture de 0,1 mm/s, excepté pour le Ga5 où la vitesse d'écriture est de 1 mm/s.

La Figure IV-31, la Figure IV-32 et la Figure IV-33 montrent respectivement les spectres Raman normalisés par rapport à la bande la plus intense des Q^2 pour le verre non-irradié et les spectres Raman pour les deux zones distinctes des structures dans les échantillons Ga5, Ga20 et Ga27,5.

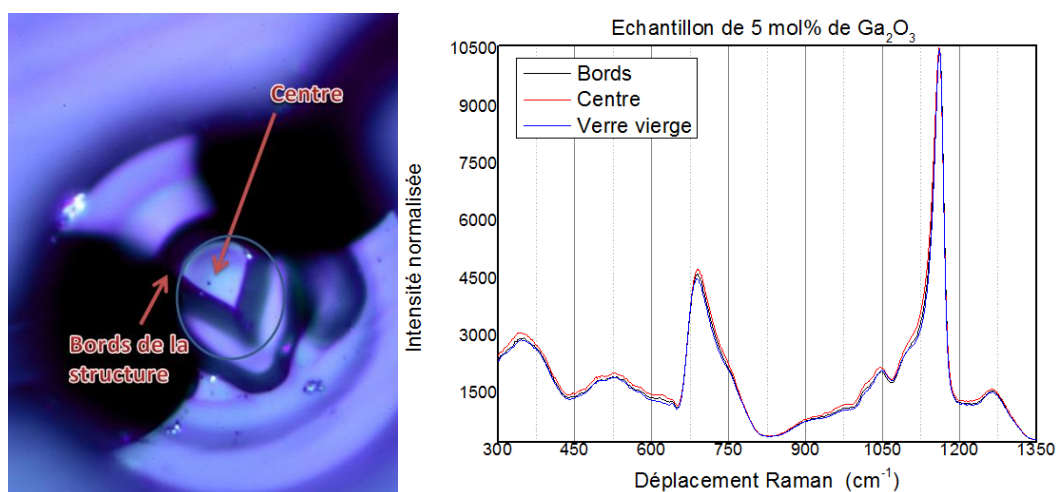


Figure IV-31 : Image et spectres Raman de la structure de l'échantillon à 5mol% de Ga_2O_3 .

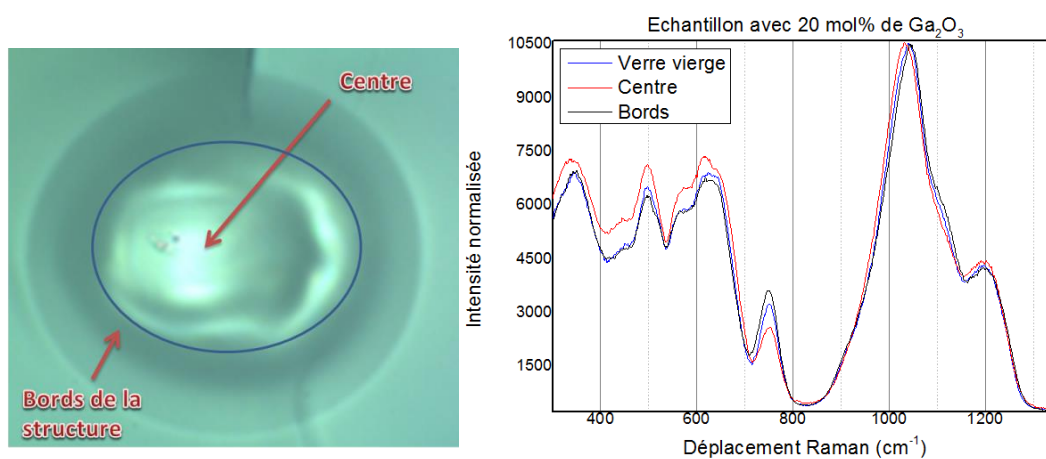


Figure IV-32 : Image et spectres Raman de la structure de l'échantillon à 20mol% de Ga_2O_3

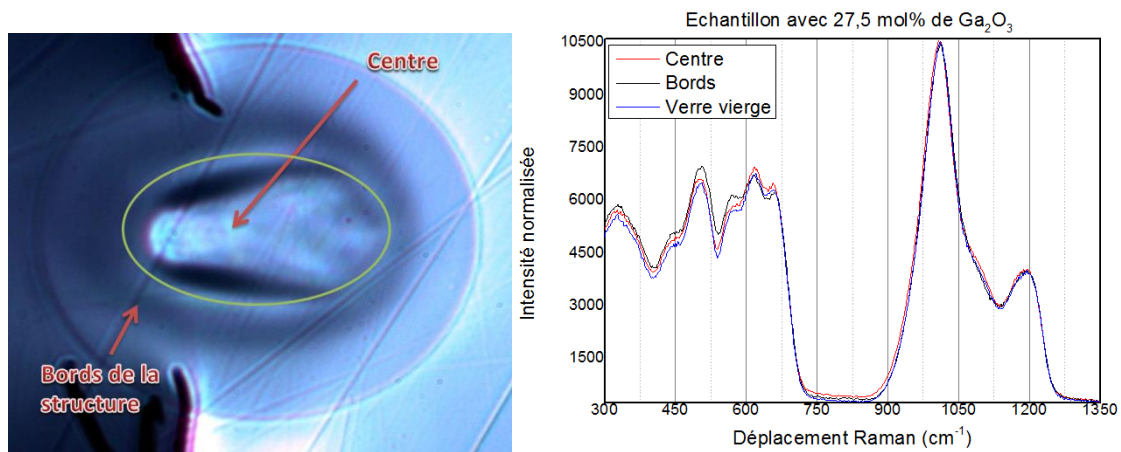


Figure IV-33 : Image et spectres Raman de la structure de l'échantillon à 27.5mol% de Ga_2O_3

Des variations dans les spectres Raman peuvent être observées après irradiation. Celles-ci dépendent de la composition et donc de la quantité d'oxyde de gallium dans le verre.

La structure de l'échantillon Ga27,5 n'implique pas de changements importants dans les spectres Raman. Quelque soit l'endroit, le spectre de la structure ressemble à celui du verre vierge.

L'échantillon Ga20 fournit les différences entre les spectres Raman les plus visibles. L'intensité de la bande à 750 cm^{-1} fluctue selon la zone de la structure observée. La bande vers 1050 cm^{-1} se déplace vers les basses fréquences dans la zone centrale du guide d'onde. Les différences dans les spectres Raman de la zone irradiée de l'échantillon Ga5 sont moins visibles. En effet, l'intensité de la bande vers 750 cm^{-1} fluctue par rapport à la bande la plus intense des Q^2 à 1050 cm^{-1} selon la zone de la structure regardée. La bande vers 1050 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences dans la zone centrale de la structure photo-induite. La bande correspondant aux tétraèdres GaO_4 vers 640 cm^{-1} augmente également par rapport à l'intensité de la bande à 1050 cm^{-1} .

Les représentations cartographiques des Figure IV-34 et Figure IV-35 permettent de visualiser les modifications structurales issues de l'écriture de guides d'onde. Les figures représentent les changements d'intensité de la bande vers 750 cm^{-1} par rapport à la bande des Q^2 et le déplacement de la bande à 1050 cm^{-1} , pour les échantillons Ga5 et Ga20.

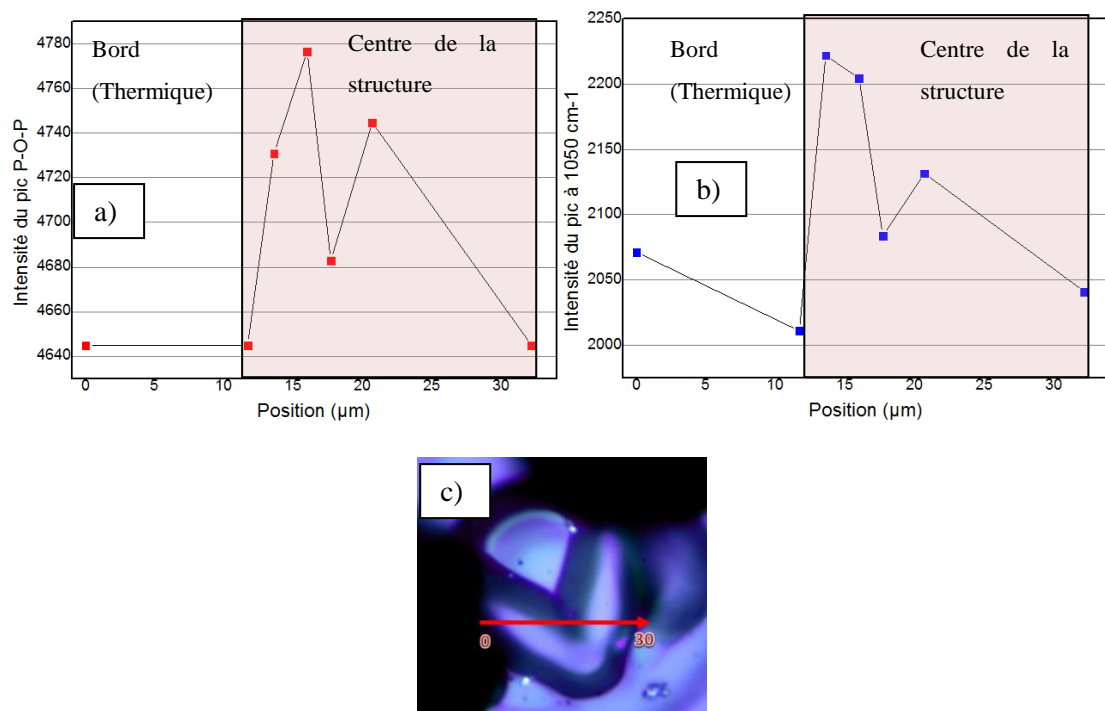


Figure IV-34 : (a) Changements d'intensité du pic vers 750 cm^{-1} des spectres Raman enregistrés le long du diamètre de la structure photo-induite de Ga5 (b) Changements d'intensité du pic à 1050 cm^{-1} des spectres Raman enregistrés le long du diamètre de la structure photo-induite de Ga5 (c) Structure observée par microscopie à champ clair (x100).

La flèche indique le chemin d'enregistrement des spectres Raman sur une distance de 30 μm .

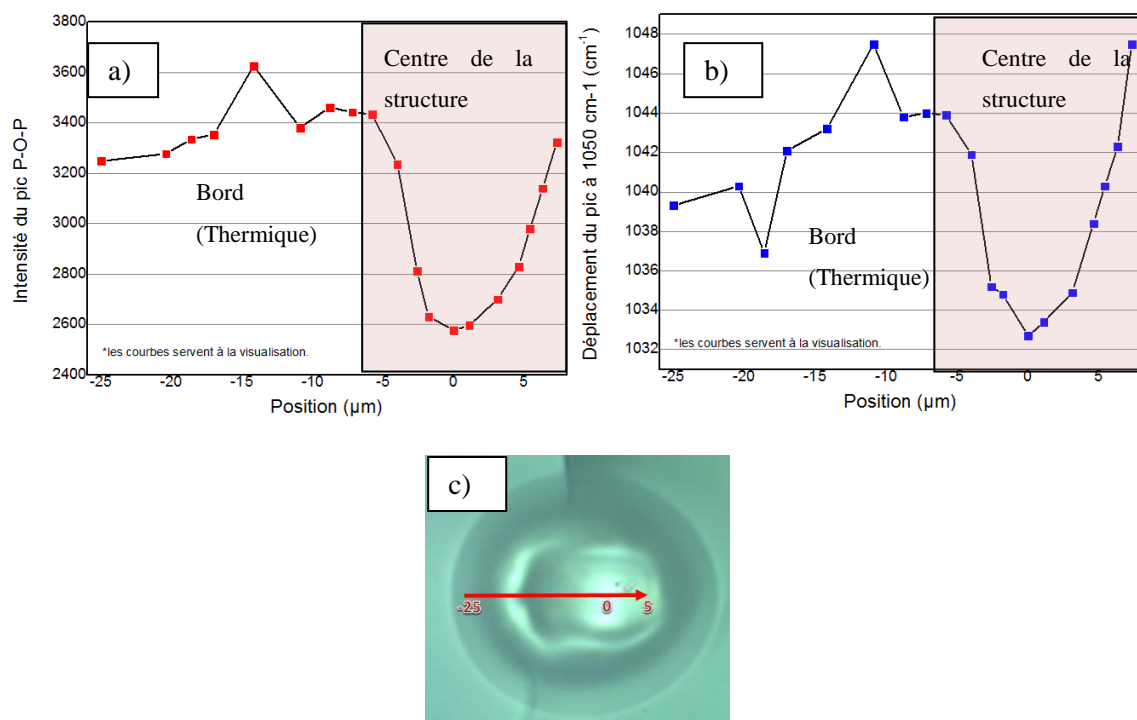


Figure IV-35 : (a) Changements d'intensité du pic vers 690 cm^{-1} des spectres Raman enregistrés le long du diamètre de la structure photo-induite de Ga20 (b) Déplacement du pic à 1050 cm^{-1} des spectres Raman enregistrés le long du diamètre de la structure photo-induite de Ga20 (c) Structure observée par microscopie à champ clair (x100). La flèche indique le chemin d'enregistrement des spectres Raman sur une distance de 30 μm .

Dans le cas des verres plus riche en oxyde de gallium aucune modification notable n'a pas été détectée. Dans le cas du verre Ga5, une réactivité importante à l'eau est décelée dans la zone irradiée.

Dans le cas du verre Ga20, pour lequel les modifications sont les plus notables, au bord de la structure, c'est-à-dire sur la partie due à l'accumulation thermique, la bande vers 750 cm^{-1} voit son intensité augmenter par rapport à la partie du verre non irradiée. La bande à 1050 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences dans le même temps. Dans le centre de la structure, la structuration laser mène à une diminution de l'intensité de la bande à 750 cm^{-1} et à un déplacement du pic à 1050 cm^{-1} vers les basses fréquences.

Les changements les plus notables sont observés pour la bande à 750 cm^{-1} caractéristique des chaînes P-O-P. Selon notre étude structurale précédente, la taille de ces chaînes se modifie avec l'irradiation laser. Elles rétrécissent au centre des structures induites et s'accroissent sur les bords.

L'échantillon avec 20 mol% de Ga_2O_3 correspond au domaine de composition qui présente des sites tétraédriques pour le gallium. Les changements photo-induits sont visibles dans les spectres Raman, plus particulièrement au niveau de la bande des vibrations P-O-P et des déplacements de la bande à 1050 cm^{-1} représentant les espèces Q^1 . Les modifications indiquées sont significatives d'une structure locale vitreuse plus riche en chaînes P-O-P courtes et en espèces Q^1 (phosphores terminaux des chaînes phosphates). Les sites octaédriques disparaissent progressivement au profit des sites tétraédriques.

VI.3. Inscription laser à moyenne fluence : Nanoréseaux

VI.3.1.Les compositions

La composition à 20 mol% de Ga_2O_3 a servi de matrice test à l'addition d'oxyde d'argent dans les verres gallo-phosphates pour l'obtention de nano-réseaux. La concentration ajoutée est de trois pourcents molaires de Ag_2O . Les échantillons sont découpés et polis afin d'obtenir une surface uniforme au cinquantième de nanomètre près. Ce paramètre est crucial pour comparer de façon qualitative les écritures de nanoréseaux en surface.

Nous allons donc pouvoir comparer deux compositions avec et sans argent, présentées dans la Figure IV-36.

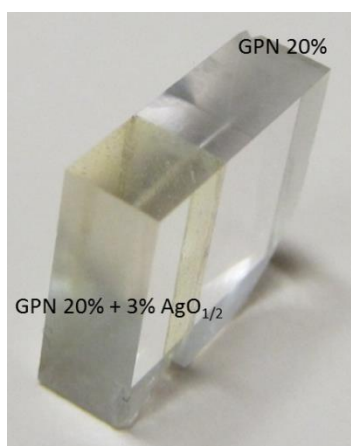


Figure IV-36: Echantillons assemblés avec et sans argent pour les manipulations.

VI.3.2. Les propriétés observées

Différentes propriétés physiques et thermiques ont été mesurées afin de pouvoir évaluer la différence entre les matrices formées et ainsi comparer les deux compositions et leurs réactions sous irradiation laser.

Echantillons	T _g (°C) ± 2°C	T _x (°C) ± 2°C	ΔT (°C) ± 5°C	Densité ± 0.01	Indice de réfraction (± 0.002)				
					(532 nm)	(633 nm)	(972 nm)	(1308 nm)	(1538 nm)
GPN 20mol%	404	450	45	3.03	1.547	1.542	1.533	1.530	1.527
GPN 20mol% + 3% Ag	379	456	77	3.11	-	1.550	1.541	1.537	1.534

Tableau IV-4 : Caractérisations des échantillons de gallophosphates de sodium avec 3 mol% d'argent et sans argent.

Les résultats présentés dans le Tableau IV-4 permettent d'observer l'effet de l'ajout de l'argent dans la matrice vitreuse. La température de transition vitreuse diminue avec l'addition de l'argent tandis que la stabilité thermique s'améliore. La densité et l'indice de réfraction augmentent pour les verres contenant de l'argent.

VI.3.3. Nano-structuration de surface

VI.3.3.a. Transmittance et fluorescence

Les mesures de transmission optique des deux verres avant modification laser ont permis d'estimer leur coefficient d'absorption linéaire dans le domaine de l'UV-Visible. Le front d'absorption du verre contenant de l'argent est observé à une plus grande longueur d'onde que celui du verre non-dopé.

La spectroscopie de fluorescence révèle l'influence de l'ajout d'ions argent. La forte bande d'excitation à 272 nm, reliée à une bande d'émission centrée à 412 nm, est caractéristique de la luminescence des ions argent⁷⁵ dissous dans la matrice vitreuse. La bande d'excitation des ions argent est corrélée au déplacement de la coupure de transmission dans le proche UV vers le visible.

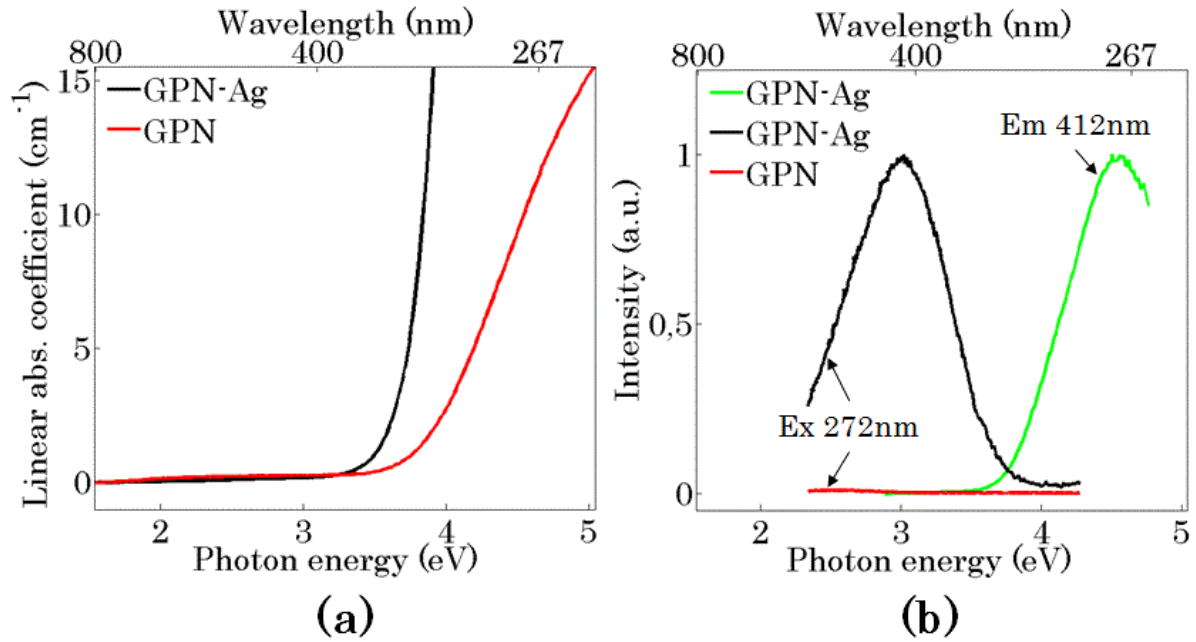


Figure IV-37 : (a) Coefficient d'absorption linéaire des gallophosphates avec et sans argent (b) Excitation normalisée (longueur d'onde d'émission à 412 nm) et émission de fluorescence (longueur d'onde d'excitation à 272 nm) du gallophosphate avec argent.

VI.3.3.b. Structuration Laser : Nanoréseaux

Ces nouvelles irradiations laser ont été réalisées en utilisant un amplificateur régénératif Ti : saphir (Spitfire, spectra-physics) opérant à une longueur d'onde centrale $\lambda_{\text{laser}} = 800$ nm. Le train d'onde a un taux de répétition maintenant plus faible de $f_{\text{rep}} = 1$ kHz, permettant de diminuer les effets dus à l'accumulation de chaleur. La durée des impulsions est d'environ $\tau = 45$ fs avec une énergie disponible de 2 mJ en sortie. Pour chaque structure induite par laser, le faisceau est focalisé en surface du matériau à l'aide d'un objectif de microscope, Mitutoyo, 50x d'ouverture numérique $N.A = 0,42$. Le diamètre du point focal a été estimé à $2\omega_0 = 2$ μm . Les échantillons sont montés sur une plateforme de translation 3D motorisée avec une résolution de 10 nm (Melles-Griot). La vitesse d'écriture considérée ici $V = 20 \mu\text{m/s}$ permet une estimation du nombre de pulses N qui se chevauchent à chaque position durant la structuration laser pour une vitesse de translation constante, grâce à l'équation suivante : $N = 2\omega_0 f_{\text{rep}}/V$. Les énergies ont été mesurées après objectif ($E = 10$ à 100 nJ), ce qui donne une estimation des fluences des impulsions injectées, puisque $F = E/(\pi \omega_0^2)$.

Les irradiations laser, réalisées à une vitesse constante et à des énergies d'impulsions croissantes, sont examinées sous microscope à champ clair et sous imagerie de luminescence pour une excitation par une diode laser à 483 ± 35 nm, et une collection après un filtre passe bas à 536 ± 40 nm. Les échantillons sans argent possèdent un seuil de modification photo-induite entre 35-40 nJ observable en champ clair (Figure IV-38 a), et ne présentent aucun signe de fluorescence (Figure IV-38 c). L'échantillon contenant les ions argent expose un seuil de modification plus bas situé entre 25-30 nJ (Figure IV-38 b). De plus, il présente une émission de fluorescence, typiquement caractéristique de la création d'agrégats d'argent sous irradiation laser (Figure IV-38 d) ⁷⁶.

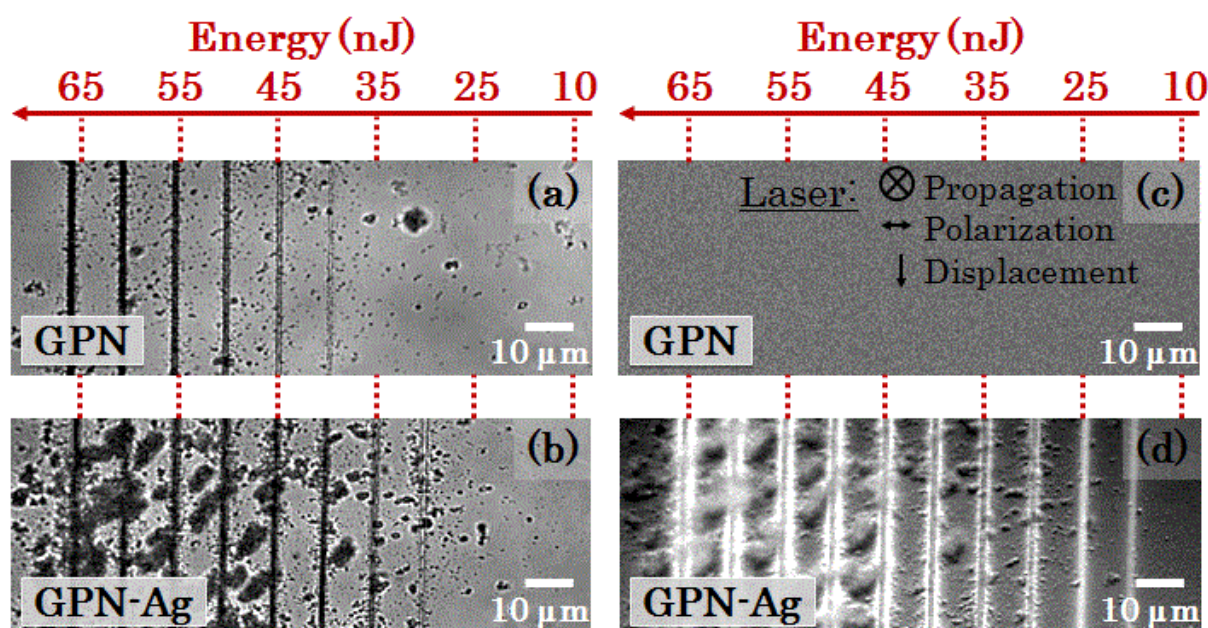


Figure IV-38 : Imagerie en champ clair (100x) des gallophosphates sans (a) et avec (b) argent. Imagerie de fluorescence correspondante de verres sans (c) et avec (d) argent excités par une diode laser de 483 ± 40 nm.

La luminescence des agrégats d'argent est produite bien avant le seuil de modification lié à la formation de nanoréseaux. Ceci démontre que la photo-réactivité des ions argent influe sur la modification de la matrice vitreuse lors de la formation de nanoréseaux. Finalement, rien ne suggère la présence de nanoparticules métalliques d'argent pour ce type d'irradiations dans ces conditions expérimentales. Le seuil de fluorescence est indépendant de la vitesse de balayage et dépend uniquement de l'énergie du pulse, qui est reliée à l'intensité du faisceau.

Le seuil de formation des nanoréseaux se situe entre 25 et 30 nJ dans les GPN-Ag, ce qui est significativement plus bas que l'énergie requise pour les verres non dopés (35-40 nJ). Ce seuil d'énergie pour les dommages optiques augmente plus ou moins linéairement avec la vitesse de balayage, ce qui est typique d'un processus dépendant de la fluence du faisceau lumineux.

Les ions argent jouent un rôle actif dans la série de phénomènes qui se produisent durant la formation de nanoréseaux. En effet, l'insertion d'ions argent permet de libérer plus facilement des électrons sous l'irradiation femtoseconde que la matrice vitreuse seule. Les ions argent se comportent comme un réservoir supplémentaire d'électrons, plus facilement libérés que ceux présents dans la matrice vitreuse. Une fois libérés dans la matrice, ces électrons peuvent plus efficacement déclencher le processus d'incubation par la création renforcée de défauts, ce qui explique la diminution du seuil de formation des nanoréseaux dans les GPN-Ag.

Ainsi, l'étape d'ionisation est mieux contrôlée et d'une certaine façon la distribution initiale plus homogène des ions argent affecte moins cette première étape puisqu'il y a moins de variations aléatoires que dans le matériau non-dopé. Pour la deuxième étape, la création d'agrégats d'argent fluorescents indique que l'argent subit aussi un processus de réduction. Puisque les ions Ag^+ se comportent initialement comme des accepteurs d'électrons, les espèces d'argent agissent comme un catalyseur durant la structuration laser.

Cette étude ⁷⁷ a donc permis de mettre en avant la possibilité de créer des nanoréseaux dans une matrice gallophosphate de sodium. Elle a aussi permis de comprendre l'importance des agents photo-réactifs tels que les ions argent lors de la formation de ces nanostructures induites par laser. En effet, le seuil de formation est abaissé en dopant la matrice vitreuse avec des ions argent.

Conclusion.

Dans ce travail, la structure et les propriétés des verres appartenant au système pseudo-binaire $(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x\text{-(NaPO}_3\text{)}_{100-x}$ avec x variant de 0 à 32 mol% ont été étudiées. L'augmentation de la concentration de Ga_2O_3 mène à une augmentation de la densité des verres, de l'indice de réfraction linéaire et de la température de transition vitreuse. A contrario, aucun changement significatif n'est observé dans les coupures de transmission aux courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire pour le band gap optique du verre. Le modèle structural pour la formation du réseau vitreux distingue trois rôles distincts pour les cations de gallium. Pour des petites concentrations, le gallium entre dans le réseau presque entièrement en sites octaédriques ou en coordinence cinq : $^{[5/6]}\text{Ga}$ coordonné à des oxygènes localisés sur des chaînes de phosphates différentes, servant à augmenter la dimensionnalité et la force du réseau. Une fois que les sites de coordination sont saturés, l'excès de gallium remplace les phosphores dans les chaînes, adoptant une géométrie de coordination 4 et introduisant des branches additionnelles aux chaînes. Pour les fortes concentrations en oxyde de gallium, c'est-à-dire supérieures à 25 mol%, les liaisons Ga-O-Ga commencent à se former, impliquant la fin de la région de formation de verre. Ces régimes structuraux distincts sont corrélés à l'évolution des températures de transition vitreuse, révélant les divers rôles du gallium dans l'influence des propriétés des verres. Les corrélations avec d'autres propriétés sont moins bien définies, mais montrent néanmoins que l'environnement de coordination du gallium est un facteur clé dans la détermination des propriétés physiques du verre.

La matrice vitreuse du système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ est aussi étudiée comme matériau pour la structuration laser. Il a tout d'abord été possible de former des structures photo-induites dont les caractéristiques mais aussi les structures locales ont pu être explorées. Dans un deuxième temps, la formation de nanoréseaux dans la matrice gallophosphate de sodium a été étudiée. Dans ce cas, la matrice a aussi été dopée avec des ions argent. L'étude permet de mettre en avant l'effet des agents photo-réactifs. En effet, ceux-ci influent sur la formation des nanostructures induites par laser dans les verres de gallophosphate, puisque le seuil d'énergie nécessaire à la formation des nanoréseaux est abaissé en dopant la matrice vitreuse avec des ions argent.

Références.

- (1) Campbell, J. H.; Hayden, J. S.; Marker, A.: High-power solid-state lasers: a laser glass perspective. *International Journal of Applied Glass Science* **2011**, 2, 3-29.
- (2) Campbell, J. H.; Wallerstein, E. P.; Hayden, J. S.; Sapak, D. L.; Warrington, D. E.; Marker, A. J.: *Effects of melting conditions on platinum-inclusion content in phosphate laser glasses*; Deutsche Glastechnische Gesellschaft: Frankfurt, ALLEMAGNE, 1995; Vol. 68.
- (3) Barz, A.; Haase, T.; Meyer, K.; Stachel, D.: Corrosion of crucible materials and their influence on structure of phosphate glasses. *Phosphorus Research Bulletin* **1996**, 6, 331-335.
- (4) Efimov A, M.: IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the $2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ - $2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ join (Me being Na and Li&rpar. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 209, 209-226.
- (5) Brow, R. K.: Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263, 1-28.
- (6) Videau, J. J.; Le Felm, G. "Les verres phosphates, de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique de phosphates vitreux," 2010.
- (7) Brow, R. K.: Nature of Alumina in Phosphate-Glass: I. Properties of Sodium Aluminophosphate glass. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76, 913-918.
- (8) Massera, J.; Bourhis, K.; Petit, L.; Couzi, M.; Hupa, L.; Videau, J. J.; Cardinal, T.: Effect of the glass composition on the chemical durability of zinc-phosphate-based glasses in aqueous solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2013**, 74, 121-127.
- (9) Campbell, J. H.; Suratwala, T. I.: Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263&264, 318-341.
- (10) Vallet-Regi, M.; Ragel, C. V.; Salinas, A. J.: Glasses with medical applications. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 1029-1042.
- (11) Garcia, A.; Cicuendez, M.; Izquierdo-Barba, I.; Arcos, D.; Vallet-Regi, M.: Essential role of calcium phosphate heterogeneities in 2D-hexagonal and 3D-cubic SiO_2 -CaO- P_2O_5 mesoporous bioactive glasses. *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 5474-5484.
- (12) Jiang, S. B.; Myers, M.; Peyghambarian, N.: Er^{3+} doped phosphate glasses and lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 239, 143-148.
- (13) Brow, R. K.; Kirkpatrick, R. J.; Turner, G. L.: Local Structure of $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{NaPO}_3$ Glasses: An NMR and XPS Study. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, 73, 2293-2300.
- (14) Brow, R. K.; Kirkpatrick, R. J.; Turner, G. L.: Nature of alumina in phosphate glass: II, structure of sodium aluminophosphate glass. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76, 919-928.
- (15) Peng, L.; Stebbins, J. F.: High resolution ^{17}O MAS and triple-quantum MAS NMR studies of gallosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, 3120-3128.
- (16) Shelby, J. E.; Slilaty, R. M.: Calcium gallioaluminate glasses. *Journal of Applied Physics* **1990**, 68, 3207-3211.
- (17) Choi, J.; Bellec, M.; Royon, A.; Bourhis, K.; Papon, G.; Cardinal, T.; Canioni, L.; Richardson, M.: Three-dimensional direct femtosecond laser writing of second-order nonlinearities in glass. *Optics Letters* **2012**, 37, 1029-1031.
- (18) Miyaji, F.; Sakka, S.: Structure of $\text{PbO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, 134, 77-85.
- (19) Fukumi, K.; Sakka, S.: Raman spectra of binary alkali and alkaline earth gallate crystals and glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **1988**, 29, 1-8.
- (20) Janewicz, M.; Wasylak, J.; Czerwosz, E.: Raman investigation of PbO - $\text{BiO}_{1.5}$ - $\text{GaO}_{1.5}$ glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **1994**, 35, 169-173.

- (21) Ruller, J. A.; Jewell, J. M.: Raman and infrared spectra of lead gallosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1994**, 175, 91-97.
- (22) Miyaji, F.; Tadanaga, K.; Yoko, T.; Sakka, S.: Coordination of Ga^{3+} ions in $\text{PbO-Ga}_2\text{O}_3$ glasses as determined by Ga-71 NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 139, 268-270.
- (23) Ilieva, D.; Jivov, B.; Bogachev, G.; Petkov, C.; Penkov, I.; Dimitriev, Y.: Infrared and raman spectra of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 283.
- (24) Belkebir, A.; Rocha, J.; Esculcas, A. P.; Berthet, P.; Gilbert, B.; Gabelica, Z.; Llabres, G.; Wijzen, F.; Rulmont, A.: Structural characterization of glassy phases in the system $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ by MAS and solution NMR and vibrational spectroscopy: II. Structure of the phosphate network. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2000**, 56, 435-46.
- (25) Belkebir, A.; Rocha, J.; Esculcas, A. P.; Berthet, P.; Poisson, S.; Gilbert, B.; Gabelica, Z.; Llabres, G.; Wijzen, F.; Rulmont, A.: Structural characterization of glassy phases in the system $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ by MAS-NMR, EXAFS and vibrational spectroscopy. I. Cations coordination. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **2000**, 56, 423-34.
- (26) Ehrt, D.; Ebeling, P.; Natura, U.: UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 263, 240-250.
- (27) Varshneya, A. K.: *Fundamentals of Inorganic Glasses*; Academic Press Inc: Boston, 1994.
- (28) Fukunaga, J.; Bando, R.; Ota, R.; Yoshida, N.: Raman Spectra and Structure of Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **1988**, 96, 634-638.
- (29) Pickup, D. M.; Valappil, S. P.; Mos, R. M.; Twyman, H. L.; Guerry, P.; Smith, M. E.; Wilson, M.; Knowles, J. C.; Newport, R. J.: Preparation, structural characterisation and antibacterial properties of Ga-doped sol-gel phosphate-based glass. *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 1858-1867.
- (30) Miyaji, F.; Sakka, S.: Structure of $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, 134, 77-85.
- (31) Dohy, D.; Lucazeau, G.; Revcolevschi, A.: Raman-spectra and valence force-field of single-crystalline $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry* **1982**, 45, 180-192.
- (32) Belkebir, A.; Rocha, J.; Esculcas, A. P.; Berthet, P.; Gilbert, B.; Gabelica, Z.; Llabres, G.; Wijzen, F.; Rulmont, A.: Structural characterization of glassy phases in the system $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ by MAS and solution NMR and vibrational spectroscopy. II. Structure of the phosphate network. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2000**, 56, 435-46.
- (33) Zhao, Y.; Frost, R. L.: Raman spectroscopy and characterisation of α -gallium oxyhydroxide and β -gallium oxide nanorods. *Journal of Raman Spectroscopy* **2008**, 39, 1494-1501.
- (34) Ilieva, D.; Jivov, B.; Bogachev, G.; Petkov, C.; Penkov, I.; Dimitriev, Y.: Infrared and raman spectra of $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 283, 195-202.
- (35) Velli, L. L.; Varsamis, C. P. E.; Kamitsos, E. I.; Moncke, D.; Ehrt, D.: Structural investigation of metaphosphate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **2005**, 46, 178-181.
- (36) Massera, J.; Bourhis, K.; Petit, L.; Couzi, M.; Hupa, L.; Hupa, M.; Videau, J. J.; Cardinal, T.: Effect of the glass composition on the chemical durability of zinc-phosphate-based glasses in aqueous solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2013**, 74, 121-127.
- (37) Hudgens, J. J.; Brow, R. K.; Tallant, D. R.; Martin, S. W.: Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 223, 21-31.
- (38) Angot, E.; Le Parc, R.; Levelut, C.; Beaurain, M.; Armand, P.; Cambon, O.; Haines, J.: A high-temperature Raman scattering study of the phase transitions in $\text{GaPO}_{(4)}$ and in the $\text{AlPO}_{(4)}\text{-GaPO}_{(4)}$ system. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2006**, 18, 4315-4327.
- (39) Velli, L. L.; Varsamis, C. P. E.; Kamitsos, E. I.; Möncke, D.; Ehrt, D.: Structural investigation of metaphosphate glasses. *Phys. Chem. Glasses* **2005**, 46, 178-181.

- (40) Dussauze, M.; Rodriguez, V.; Velli, L.; Varsamis, C. P. E.; amitsos, E. I.: Polarization mechanisms and structural rearrangements in thermally poled sodium-alumino phosphate glasses. *Journal of Applied physics* **2010**, 107.
- (41) Eckert, H.: Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid-state NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1992**, 24, 159-293.
- (42) MacKenzie, K. J. D.; Smith, M. E.: *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*; Pergamon, 2002; Vol. 6.
- (43) Kroeker, S.: *NMR Spectroscopy of Glasses*, in : *Modern Glass Characterization (edited by Affatigato, M.)*; Wiley and Sons, in press, 2014.
- (44) Randall, E.; Youngman; Aitken, B. G.: Structure and properties of GeGaP sulfide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 345&346, 50-55.
- (45) Bradley, S. M.; Howe, R. F.; Kydd, R. A.: Correlation between Al^{27} NMR and Ga^{71} NMR Chemical-Shifts. *Magnetic Resonance in Chemistry* **1993**, 31, 883-886.
- (46) Massiot, D.; Vosegaard, T.; Magneron, N.; Trumeau, D.; Montouillout, V.; Berthet, P.; Loiseau, T.; Bujoli, B.: Ga^{71} NMR of reference Ga-IV, Ga-V, and Ga-VI compounds by MAS and QPASS, extension of gallium/aluminum NMR parameter correlation. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1999**, 15.
- (47) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G.: Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, 40, 70-76.
- (48) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D.: Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ^{27}Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, 68, 5071-5079.
- (49) Farnan, I.; Stebbins, J. F.: The nature of the glass transition in a silica-rich oxide melt. *Science* **1994**, 265, 1206-1209.
- (50) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D.: Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical Geology* **2006**, 229, 173-185.
- (51) Stebbins, J. F.; Dubinsky, E. V.; Kanehashi, K.; Kelsey, K. E.: Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, 72, 910-925.
- (52) Egan, J. M.; Wenslow, R. M.; Mueller, K. T.: Mapping aluminum/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 261, 115-126.
- (53) Lang, D. P.; Alam, T. M.; Bencoe, D. N.: Solid-state $^{31}\text{P}/^{27}\text{Al}$ and $^{31}\text{P}/^{23}\text{Na}$ TRAPDOR NMR investigations of the phosphorus environments in sodium aluminophosphate glasses. *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 420-428.
- (54) Zhang, L.; Eckert, H.: Sol-gel synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses: Mechanistic studies by solution and solid state NMR. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 1605-1615.
- (55) Vandermeer, H.: The crystal structure of a monoclinic form of aluminium metaphosphate, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. *Acta Crystallographica Section B* **1976**, 32, 2423-2426.
- (56) Schneider, J.; Oliveira, S. L.; Nunes, L. A. O.; Panepucci, H.: Local structure of sodium aluminum metaphosphate glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **2003**, 86, 317-324.
- (57) Gattass, R. R.; Mazur, E.: Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nat Photon* **2008**, 2, 219-225.
- (58) Ams, M.; Marshall, G. D.; Dekker, P.; Piper, J. A.; Withford, M. J.: Ultrafast laser written active devices. *Laser & Photonics Reviews* **2009**, 3, 535-544.
- (59) Zhang, Y.-L.; Chen, Q.-D.; Xia, H.; Sun, H.-B.: Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing. *Nano Today* **2010**, 5, 435-448.
- (60) Davis, K. M.; Miura, K.; Sugimoto, N.; Hirao, K.: Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Optics Letters* **1996**, 21, 1729-1731.

- (61) Canioni, L.; Bellec, M.; Royon, A.; Bousquet, B.; Cardinal, T.: Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass. *Optics Letters* **2008**, *33*, 360-362.
- (62) Miura, K.; Qiu, J.; Mitsuyu, T.; Hirao, K.: Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses. *Optics Letters* **2000**, *25*, 408-410.
- (63) Hua, B.; Shimotsuma, Y.; Nishi, M.; Miura, K.; Hirao, K.: Micro-modification of metal-doped glasses by a femtosecond laser.
- (64) Papon, G.: Nanostructuration des propriétés optiques linéaires et non-linéaires d'un verre photosensible par laser femtoseconde. Bordeaux 1, 2012.
- (65) Sudrie, L.; Franco, M.; Prade, B.; Mysyrowicz, A.: Study of damage in fused silica induced by ultra-short IR laser pulses. *Optics Communications* **2001**, *191*, 333-339.
- (66) Hirao, K.; Miura, K.: Writing waveguides and gratings in silica and related materials by a femtosecond laser. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *239*, 91-95.
- (67) Shimotsuma, Y.; Kazansky, P. G.; Qiu, J.; Hirao, K.: Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses. *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 247405.
- (68) Fernandes, L. A.; Grenier, J. R.; Kim, J. H.; Herman, P. R.; Aitchison, J. S.; Marques, P. V. S.: Femtosecond laser direct fabrication of integrated optical wave plates in fused silica. In *2011 Conference on Lasers and Electro-Optics: Laser Science to Photonic Applications, CLEO 2011*, 2011.
- (69) Mills, J. D.; Kazansky, P. G.; Bricchi, E.; Baumberg, J. J.: Embedded anisotropic microreflectors by femtosecond-laser nanomachining. *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 196-198.
- (70) Glezer, E. N.; Milosavljevic, M.; Huang, L.; Finlay, R. J.; Her, T. H.; Callan, J. P.; Mazur, E.: Three-dimensional optical storage inside transparent materials. *Optics Letters* **1996**, *21*, 2023-2025.
- (71) Sun, H.-B.; Xu, Y.; Matsuo, S.; Misawa, H.: Microfabrication and Characteristics of Two-Dimensional Photonic Crystal Structures in Vitreous Silica. *Optical Review* **1999**, *6*, 396-398.
- (72) Bérubé, J.-P.; Bernier, M.; Vallée, R.: Femtosecond laser-induced refractive index modifications in fluoride glass. *Opt. Mater. Express* **2013**, *3*, 598-611.
- (73) Bérubé, J.-P.: Étude des changements structuraux photo-induits dans le verre à l'aide des impulsions femtosecondes et application à l'inscription de composants photoniques. 2014.
- (74) Hee, P.; Christensen, R.; Ledemi, Y.; Wren, J. E. C.; Dussauze, M.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Kroeker, S.; Messaddeq, Y.: Properties and structural investigation of gallophosphate glasses by ^{71}Ga and ^{31}P nuclear magnetic resonance and vibrational spectroscopies. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 7906-7917.
- (75) Belharouak, I.; Parent, C.; Tanguy, B.; Le Flem, G.; Couzi, M.: Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the ' $\text{Ag}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ' system. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, *244*, 238-249.
- (76) Royon, A.; Bourhis, K.; Bellec, M.; Papon, G.; Bousquet, B.; Deshayes, Y.; Cardinal, T.; Canioni, L.: Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium. *Advanced materials* **2010**, *22*, 5282-5286.
- (77) Vangheluwe, M.; Liang, F.; Petit, Y.; Hée, P.; Ledemi, Y.; Thomas, S.; Fargin, E.; Cardinal, T.; Messaddeq, Y.; Canioni, L.; Vallée, R.: Enhancement of nanograting formation assisted by silver ions in a sodium gallophosphate glass. *Optics Letters* **2014**, *39*, 5491-5494.

***V. Chapitre 5 - Les
germanogallates.***

V. Chapitre 5 - Les germanogallates..... 137

Introduction 141

I. Les plans d'expériences..... 142

- I.1. Théorie des plans d'expériences..... 142
 - I.1.1. La notion d'espace expérimental 143
 - I.1.2. Notion de modélisation mathématique pour les plans d'expériences 145
 - I.1.2.a. Estimation de la réponse selon le modèle proposé 145
 - I.1.2.b. Qualité des estimations des coefficients..... 146
 - I.1.3. Les plans de mélanges avec contraintes 147
- I.2. Plans de mélanges appliqués aux systèmes des germanogallates..... 148
 - I.2.1. Choix du système vitreux 148
 - I.2.2. Le Système – Espace expérimental et élaboration..... 148

II. Le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ (GGN)..... 150

- II.1. Le domaine d'étude du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ 150
- II.2. Plan de mélanges du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ 152
- II.3. Propriétés physico-chimiques du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ 155
 - II.3.1. Etude de la densité..... 155
 - II.3.2. Etude des caractéristiques thermiques 160
- II.4. Propriétés optiques du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ 168
 - II.4.1. Etude de la fenêtre de transmission 168
 - II.4.2. Etude de l'indice de réfraction..... 173
- II.5. Optimisation du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ 177
- II.6. Corrélation de la structure et des propriétés du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ 179
 - II.6.1. Structure des verres germanogallates dans la littérature. 179
 - II.6.2. Interprétation de la structure dans le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ 181
- II.7. Discussion de la relation entre la structure et les propriétés..... 184

III. Le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ 185

- III.1. Point exploratoire du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ 185
- III.2. Le domaine d'étude du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ 186
- III.3. Plan de mélanges du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ 187
- III.4. Effet de l'introduction de l'oxyde du baryum sur la structure et les propriétés dans la matrice vitreuse 190
- III.5. Modélisation des propriétés du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ 193
 - III.5.1. Résultats obtenus avec le plan d'expériences du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$.
193
 - III.5.2. Modélisations linéaires des propriétés du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ 195

III.5.3. Etude de la surface de réponse des propriétés en fonction de la composition	198
III.5.4. Point optimal pour le fibrage	198
III.6. Conclusion	199
IV. Le fibrage des compositions des systèmes GGN et GGNB	200
IV.1. Principe de fonctionnement d'une fibre optique	200
IV.2. Méthodes d'obtention des fibres optiques.....	200
IV.3. Réalisation de la préforme destinée à une fibre classique - barreau	202
IV.4. Elaboration des fibres sur tour de fibrage.....	204
IV.5. Fibrage via double creuset.....	206
IV.6. Expérimentations.....	206
IV.6.1. Matrices vitreuses testées	206
IV.6.2. Méthode de fibrage – via tour	209
IV.6.2.a. Préparation des préformes.....	209
IV.6.2.b. Etirement de préformes sans polissage mécanique	211
IV.6.2.c. Etirement de préformes avec polissage mécanique	212
IV.7. Conclusion sur la formation de fibre	214
Conclusion.....	215
Références	216

Introduction

Les verres germanogallates contenant des alcalins et des alcalino-terreux constituent de bons candidats pour l'obtention de fibres optiques transparentes jusqu'à 5-6 μm dans l'infrarouge. En plus de cette transparence étendue dans l'infrarouge, ils offriraient également l'avantage de posséder une susceptibilité non-linéaire $\chi^{(3)}$ élevée.

Ce chapitre porte sur la recherche de nouvelles formulations de verres germanogallates ayant une transparence étendue dans l'infrarouge, permettant une synthèse en creuset de platine et adaptés aux techniques de fabrication de fibres optiques. La méthodologie développée est de réaliser un plan d'expériences pour déterminer la formulation optimale pour le fibrage dans le système vitreux $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$.

Le chapitre comporte quatre parties. Après avoir développé les bases du plan d'expériences, ce dernier est appliqué au système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ étudié, puis l'effet de l'introduction de l'oxyde de baryum est exploré afin de déterminer les meilleures compositions pour le fibrage en alliant forte polarisabilité et transparence étendue dans l'infrarouge, enfin les premiers tests de fibrage sont montrés.

I. Les plans d'expériences

L'utilisation de plans d'expériences, et en particulier des plans de mélanges, permet de mettre en place une méthode d'expérimentation dont le but est d'obtenir un maximum d'informations en réalisant le moins d'expériences possibles ¹. Ceci induit un gain de temps, mais aussi une diminution des coûts expérimentaux, les matières premières et les consommations d'énergie pouvant avoir un impact important sur la gestion financière de certains projets.

D'autre part, l'utilisation d'un plan d'expériences permet de modéliser des propriétés étudiées et ainsi de réaliser des optimisations ou des prédictions de compositions optimales. Le paragraphe suivant explique la théorie des plans d'expériences et des plans de mélanges avec contraintes que l'on utilisera pour un système vitreux germanogallate.

1.1. Théorie des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utiles dans le cadre de recherches scientifiques ou d'études industrielles ¹⁻⁵. Ils sont applicables à toutes les disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt y et des variables x_i qui peuvent modifier la valeur de y , c'est-à-dire dès que l'on s'intéresse à la fonction :

$$y = f(x_i) .$$

Les plans d'expériences servent à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences et avec la meilleure précision possible sur l'estimation des réponses que l'on peut obtenir avec le modèle. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur.

Les principes des plans d'expériences sont basés sur deux notions essentielles : celle d'espaces expérimentaux et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées y ¹. Afin de mieux comprendre les plans d'expériences, on définira donc par la suite ces deux notions.

1.1.1. La notion d'espace expérimental

Lorsqu'un expérimentateur lance une étude, il s'intéresse à une grandeur mesurée pour chaque essai, par exemple une propriété physique d'un matériau. On appelle cette grandeur : la « réponse » ou autrement dit : c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur va dépendre de plusieurs variables, que nous appelons « facteurs ».

Lors des expériences, on fait varier les facteurs pour savoir comment va évoluer la réponse en fonction de leurs valeurs. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée « niveau ». Lorsque l'on étudie l'influence de facteurs, en général, on limite sa variation entre deux bornes :

- La borne inférieure qui est le niveau bas : noté +1
- La borne supérieure qui est le niveau haut. : noté -1

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre un facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le « domaine de variation du facteur ». S'il y a un second facteur, il est défini, lui aussi, par un niveau haut, un niveau bas et un domaine de variation. Et ainsi de suite pour chaque facteur.

Le domaine de variations de l'ensemble des facteurs détermine un espace géométrique que l'on appelle l'espace expérimental, représenté schématiquement dans la Figure V-1.

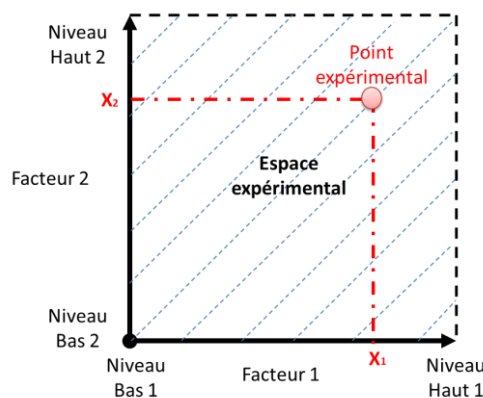


Figure V-1: Schématisation d'un espace expérimental à deux facteurs et représentation d'une expérience

Le niveau X_1 du facteur 1 et le niveau X_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental. Une expérience donnée est alors représentée par un point dans cet espace. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

Au sein de cet espace expérimental peuvent exister un certain nombre de contraintes (de faisabilité, de coût,...) qui imposent un domaine d'étude plus petit retenu par l'expérimentateur pour faire ses essais (voir Figure V-2). Une étude, c'est-à-dire un ensemble d'expériences bien définies, est représentée par une série de points disposés dans le domaine d'étude. La définition que nous venons de donner s'applique bien aux variables continues.

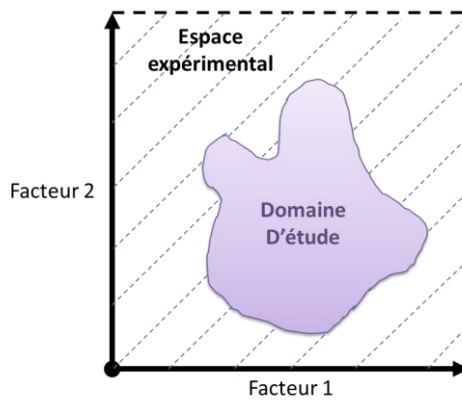


Figure V-2: Représentation d'un domaine d'étude pour un cas de deux facteurs

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse.

Le choix optimal du nombre et de l'emplacement des points d'expériences dans le domaine d'étude définit la qualité et les propriétés du plan d'expériences. On cherche à réaliser le minimum d'expériences tout en conservant la meilleure précision possible sur la surface de réponse. Pour cela, on se base sur des modélisations mathématiques, dont quelques notions sont expliquées ci-après.

1.1.2. Notion de modélisation mathématique pour les plans d'expériences

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne, a priori, une loi d'évolution de la réponse théorique ou grandeur d'intérêt, dont la formulation la plus générale est la suivante :

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

Il est d'usage d'utiliser un développement limité en série de Taylor de la fonction f . Si les dérivées du développement de Taylor peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme:

$$Y = a_0 + \sum (a_i x_i) + \sum (a_{ij} x_i x_j) + \sum (a_{ii} x_i^2) + \dots + \varepsilon$$

Où Y est la grandeur expérimentale à laquelle s'intéresse l'expérimentateur, c'est-à-dire la réponse. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une erreur expérimentale ε .

On supposera, par la suite, que le niveau du facteur x_i normalisé pour des valeurs comprises entre -1 et +1 est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

A_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adoptés à priori. Ils ne sont pas connus et doivent être estimés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir utiliser toutes les propriétés de l'algèbre matricielle. Il est possible d'utiliser d'autres fonctions mathématiques; toutefois, l'usage montre que les polynômes permettent de résoudre la plupart des problèmes et ce sont eux qui ont la faveur des expérimentateurs.

1.1.2.a. Estimation de la réponse selon le modèle proposé

Chaque point expérimental apporte une valeur expérimentale de la réponse. Or cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. Après réalisation du plan d'expériences, on a un système de n équations (pour n essais) à p inconnues (pour p coefficients dans le modèle choisi), avec $n \geq p$. Ce système s'écrit de manière simple en notation matricielle :

$$[Y] = [X][a] + [e]$$

On a alors : $[Y]$ qui est le vecteur des réponses ; $[X]$ qui est la matrice de calcul et qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé ; $[a]$ le vecteur de coefficient du modèle et $[e]$ le vecteur des erreurs expérimentales ou résidus. Ces dernières sont considérées comme des variables aléatoires avec une distribution statistique gaussienne située autour de 0 et de variance σ^2 .

On utilise la plupart du temps une méthode de régression basée sur le critère d'optimisation des moindres carrés. On note ainsi les estimations des moindres carrés des coefficients: \bar{a} .

Le résultat de ce calcul est :

$$\bar{a} = ({}^tXX)^{-1} {}^tXY$$

Ce qui implique une estimation de la réponse notée :

$$\bar{Y} = (X)\bar{a}$$

Dans cette formule, on a la matrice tX qui est la matrice transposée de X .

Deux matrices interviennent constamment dans la théorie des plans d'expérience :

- La matrice d'information $I = {}^tXX$: dont le déterminant traduit la qualité du choix des expériences.
- La matrice de dispersion $D = ({}^tXX)^{-1}$: qui est importante pour déterminer l'incertitude sur l'estimation des coefficients du modèle, ainsi que la qualité des expériences permettant des estimations indépendantes entre elles.

1.1.2.b. Qualité des estimations des coefficients

Il existe de nombreux logiciels qui permettent la recherche des expériences optimales selon différents critères avancés par les statisticiens, puis exécutent le calcul des estimations des coefficients, tel que le logiciel Design Expert utilisé dans notre cas ⁶.

Les statisticiens ont établi la formule qui donne l'erreur sur les estimations des coefficients moindres carrés du modèle lorsque l'on a une estimation de la variance expérimentale ou variance des

résidus : σ_r^2 . C'est-à-dire que les variances des coefficients estimés $\overline{\sigma_1^2}$ sont égales à la variance des résidus σ_r^2 multipliée par les éléments diagonaux d_{ii} de la matrice de dispersion D.

$$\sigma_i^2 = d_{ii}\sigma_r^2$$

Le critère d'optimisation choisi dépend de l'objectif de l'étude. Nous prendrons le critère de D-optimalité pour «déterminant optimal », qui maximise le déterminant de la matrice d'information I, et qui minimise donc le déterminant de la matrice D. Pour un nombre n choisi de points expérimentaux, ce critère permet de minimiser la variance des estimations des coefficients des modèles. ¹

Il existe des plans d'expériences spécifiques qui s'appliquent à l'optimisation d'une formulation et qui se nomment des plans de mélanges.

1.1.3. Les plans de mélanges avec contraintes

Les facteurs étudiés dans les plans de mélanges sont les proportions des constituants d'un mélange. Or les proportions des constituants ne sont pas indépendantes les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100 %. Le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés.

Les plans de mélanges peuvent être caractérisés par de nombreuses contraintes qui peuvent peser sur le choix des proportions des constituants. Par exemple, la concentration d'un produit peut être au moins de X pour 100 ou cette concentration ne peut excéder une valeur donnée. En fonction de ces contraintes, la planification de l'étude est modifiée et elle doit être adaptée à chaque cas particulier.

Pour l'étude qui va suivre, le logiciel Design Expert nous permettra de définir le meilleur plan d'expériences pour le modèle avec contraintes que nous définirons dans nos systèmes vitreux germanogallates.

1.2. Plans de mélanges appliqués aux systèmes des germanogallates.

1.2.1. Choix du système vitreux

Comme vu dans le chapitre 2, le système vitreux $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ est choisi pour notre étude. Dans ce cas, des propriétés optiques telles que la transmission dans le proche infrarouge sont recherchées, ainsi que la possibilité de fibrage de ces verres. Afin d'obtenir les propriétés ciblées, diverses compositions sont envisagées. Tout d'abord, un système composé d'oxyde de sodium uniquement pour tester la faisabilité du verre contenant une grande quantité d'oxyde de gallium. Puis on échangera l'oxyde de sodium par l'oxyde de baryum afin d'améliorer les propriétés recherchées.

1.2.2. Le Système – Espace expérimental et élaboration

Les verres de compositions $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ ont été préparés par la technique traditionnelle de fonte puis trempe thermique à partir de l'oxyde de gallium (Sigma-Aldrich, 99,99%), l'oxyde de germanium (HEFA rare earth Canada, 99,999%), le carbonate de sodium (Sigma-Aldrich, 99,95%) et le carbonate de baryum (Alfa-Caesar, 99,8%). L'espace expérimental est représenté sous forme d'un diagramme ternaire, comme dans la Figure V-3.

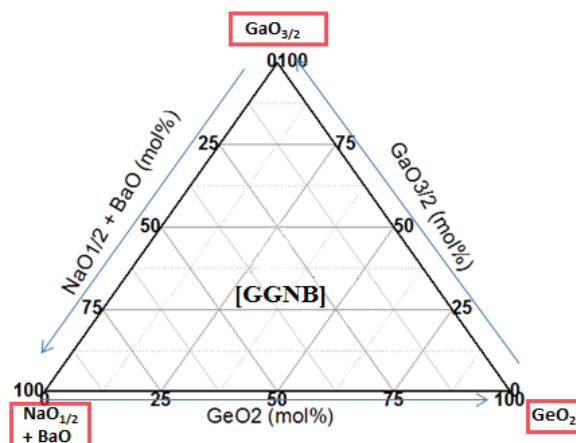


Figure V-3 : Diagramme ternaire : espace expérimental des verres germanogallates.

Les matériaux pesés et mixés sont mélangés et fondus dans un creuset en platine à l'air pour 30 minutes à des températures comprises entre 1300°C et 1550°C selon la composition. Les verres ont été coulés dans des moules en acier inoxydable préalablement chauffés à 40°C sous la température de transition vitreuse, puis recuits pendant 6 heures à la même température et finalement lentement refroidis jusqu'à température ambiante.

Dans un premier temps, quelques tests dits « exploratoires » sont réalisés afin de mieux cibler le domaine d'étude des plans de mélange.

Un point exploratoire a été testé pour chaque système étudié :

- Une composition avec uniquement du sodium : $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$ (GGN)
- Une composition avec uniquement du baryum : $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ (GGB)

Ainsi, avant de commencer la conception du plan d'expériences, aussi nommé Design of Experiment (DOE), la possibilité de faire un verre est contrôlée pour deux situations extrêmes du point de vue de la nature de l'oxyde modificateur.

Les deux points exploratoires ont été réalisés sur la base de recherches dans la littérature et de diagrammes de phase publiés ^{7,8}. D'après les études antérieures de systèmes $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, la quantité adéquate pour obtenir une température de fusion la plus basse possible est de 1 Ga_2O_3 pour 2 GeO_2 , soit exactement pour une quantité de $\text{GaO}_{3/2}$ égale à celle de GeO_2 . Les deux points exploratoires ont donc été choisis de façon à ce que les quantités d'oxyde de gallium et d'oxyde de germanium soient égales. Les compositions sont adaptées avec l'ajout d'oxydes modificateurs permettant de se placer dans des conditions favorables au cœur du domaine vitreux ⁸.

Les compositions utilisées sont indiquées dans le Tableau V-1.

Composition des points exploratoires (mol%)				
Systèmes	$\text{GaO}_{3/2}$	GeO_2	$\text{NaO}_{1/2}$	BaO
GGN	33,33	33,33	33,33	0,00
GGB	40,00	40,00	0,00	20,00

Tableau V-1 : Compositions des deux points exploratoires des systèmes GGN et GGB.

Les caractéristiques thermiques, la densité et l'indice de réfraction correspondant à ces deux points exploratoires sont mesurés et sont présentés dans le Tableau V-2.

Systèmes	Température de fusion (°C)	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT (°C)	Densité	Indice de réfraction à 532 nm
GGN	1450	575	670	95	3,82	1,66
GGB	1550	705	860	155	4,77	1,76

Tableau V-2 : Propriétés des points exploratoires des systèmes GGN et GGB

Les expériences réalisées donnent deux verres dont les propriétés sont résumées dans le Tableau V-2. L'indice de réfraction est beaucoup plus élevé pour l'échantillon contenant du baryum que pour celui contenant du sodium. La densité et les températures de transition vitreuse T_g ou de début de cristallisation T_x sont elles aussi plus élevées. L'écart entre T_x et T_g est plus grand que dans le cas du verre ne contenant que du sodium, ce qui est plus intéressant pour une éventuelle fabrication de fibres. Cependant, la température de fusion du verre ne contenant que du baryum se rapproche des limites de températures d'utilisation des fours et des creusets en platine. Il semble donc que le système avec l'oxyde de baryum soit plus intéressant vis-à-vis des propriétés recherchées mais il est difficile d'envisager d'augmenter la teneur en oxyde de gallium compte tenu des températures nécessaires de fabrication.

Un DOE avec de l'oxyde de sodium (GGN) est réalisé dans un premier temps, afin de comprendre le comportement de l'oxyde de gallium dans un verre de gallate en présence d'oxyde de germanium et de l'oxyde modificateur NaO_{1/2}.

II. Le système GaO_{3/2}-GeO₂-NaO_{1/2} (GGN).

II.1. Le domaine d'étude du système GaO_{3/2}-GeO₂-NaO_{1/2}.

Le domaine d'étude de ce système vitreux est choisi pour correspondre à quelques critères :

- La somme de tous les pourcentages molaires des oxydes vaut 100%. Il s'agit d'un plan de mélange $x\text{GaO}_{\frac{3}{2}} + y\text{GeO}_2 + z\text{NaO}_{\frac{1}{2}} = 100\%$
- La quantité de GaO_{3/2} est toujours supérieure à la quantité de GeO₂, car nous cherchons à optimiser la quantité d'oxyde de gallium introduite: $x\text{GaO}_{\frac{3}{2}} \geq y\text{GeO}_2$

- Le domaine de variation des facteurs est d'environ 10 mol%, afin d'éviter une trop grande variation de composition et de sortir du domaine linéaire des estimations du modèle.

Les domaines d'étude du système GGN est donc fixé pour les domaines de variation des oxydes présentés dans le Figure V-4:

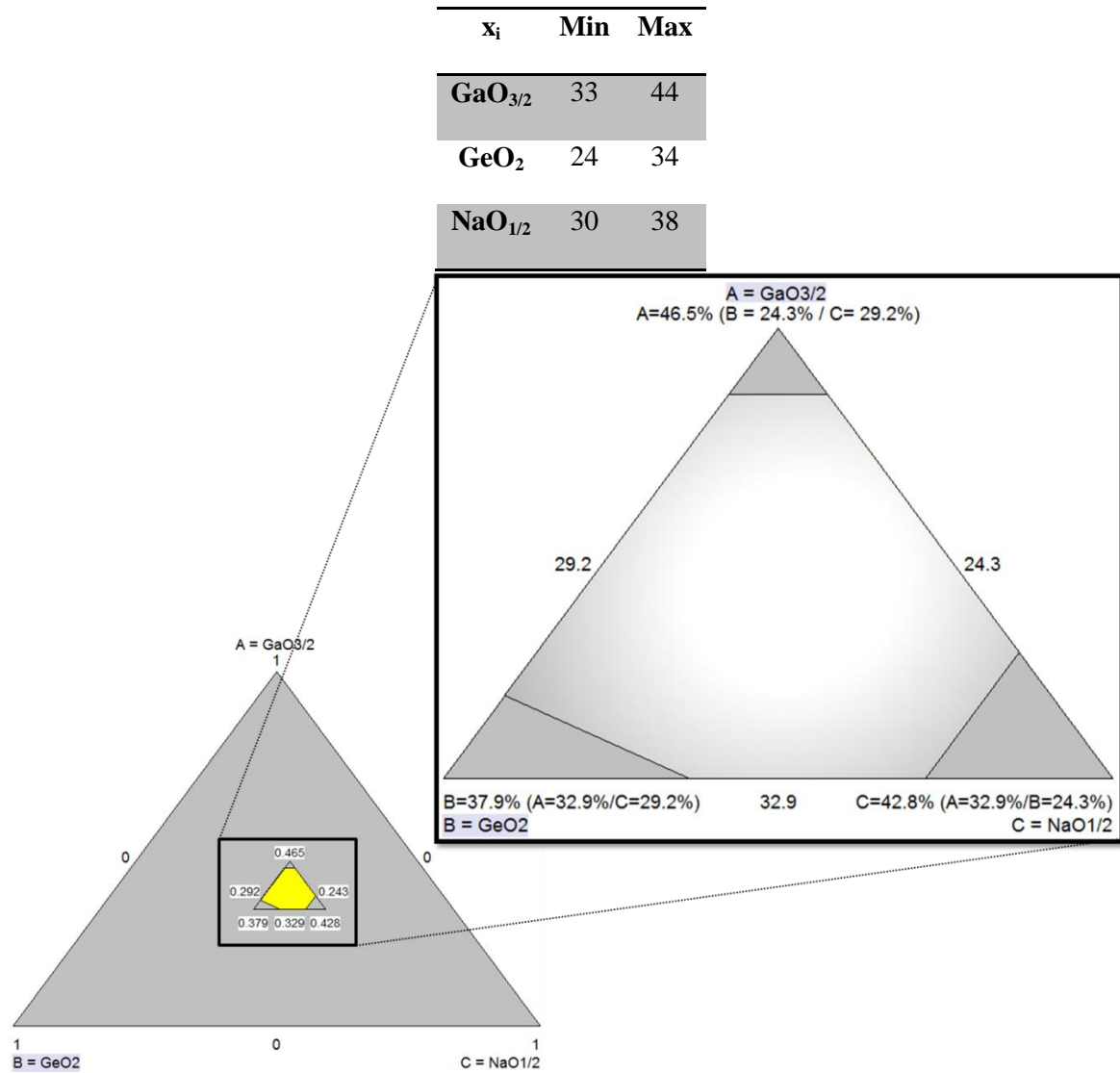


Figure V-4 : Représentation graphique du domaine d'étude du système GGN.

II.2. Plan de mélanges du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$.

Différentes compositions vitreuses sont obtenues comme points expérimentaux du plan de mélange du système GGN et sont testées expérimentalement.

Celles ne permettant pas la formation de verre, car se trouvant en dehors du domaine de vitrification, sont remplacées par une composition proche où tous les constituants peuvent être adaptés à 1 ou 2 mol% près, permettant de se replacer dans le domaine de formation du verre. D'autre part, quelques compositions testées en supplément ont pu être ajoutées pour acquérir davantage d'informations dans des zones du domaine d'études a priori intéressantes pour améliorer la modélisation.

Par la suite, les échantillons de verres seront notés comme $\text{Ga}_w\text{Ge}_x\text{Na}_y$, où w , x et y représentent respectivement les quantités d'oxyde de gallium, de germanium et de sodium dans le verre (en pourcentage molaire). Les compositions de verres sélectionnées pour l'étude sont indiquées dans le Tableau V-3 et représentées dans le diagramme ternaire de la Figure V-5:

Composition des verres X_i (mol%)				
Nom de l'échantillon		$\text{GaO}_{3/2}$	GeO_2	$\text{NaO}_{1/2}$
1	$\text{Ga}_{44}\text{Ge}_{25}\text{Na}_{31}$	43,75	25	31,25
2	$\text{Ga}_{33}\text{Ge}_{33}\text{Na}_{33}$	33,33	33,33	33,33
3	$\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{30}$	41,98	28	30,02
4	$\text{Ga}_{38}\text{Ge}_{25}\text{Na}_{37}$	37,5	25	37,5
5	$\text{Ga}_{41}\text{Ge}_{24}\text{Na}_{35}$	41	24	35
6	$\text{Ga}_{39}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{33}$	38,7	28	33,3
7	$\text{Ga}_{37}\text{Ge}_{32}\text{Na}_{31}$	37	32	31
8	$\text{Ga}_{37}\text{Ge}_{29}\text{Na}_{34}$	36,8	28,9	34,3

Tableau V-3 : Compositions retenues pour l'étude du système vitreux GGN. Le point exploratoire est le point n°2.

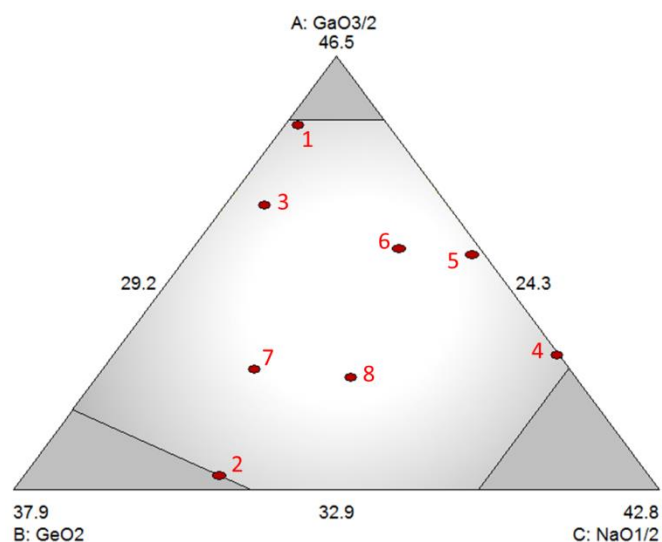


Figure V-5 : Diagramme ternaire représentant le domaine d'étude du système GGN et les compositions du plan d'expériences

Les compositions réelles ont été vérifiées grâce à l'utilisation de l'analyse par microsonde de Castaing dont le principe est expliqué dans le chapitre 3. Les compositions expérimentales et théoriques de chaque échantillon de verre sont reportées dans le Tableau V-4.

	Nom de l'échantillon	Composition théorique (mol%)			Composition réelle (mol%)		
		GaO _{3/2}	GeO ₂	NaO _{1/2}	GaO _{3/2} (±2)	GeO ₂ (±2)	NaO _{1/2} (±2)
1	Ga ₄₄ Ge ₂₅ Na ₃₁	43,75	25	31,25	44	26	30
2	Ga ₃₃ Ge ₃₃ Na ₃₃	33,33	33,33	33,33	33	36	31
3	Ga ₄₂ Ge ₂₈ Na ₃₀	41,98	28	30,02	42	28	30
4	Ga ₃₈ Ge ₂₅ Na ₃₇	37,5	25	37,5	37	24	39
5	Ga ₄₁ Ge ₂₄ Na ₃₅	41	24	35	40	25	35
6	Ga ₃₉ Ge ₂₈ Na ₃₃	38,7	28	33,3	40	26	34
7	Ga ₃₇ Ge ₃₂ Na ₃₁	37	32	31	37	31	32
8	Ga ₃₇ Ge ₂₉ Na ₃₄	36,8	28,9	34,3	36	29	35

Tableau V-4 : Compositions expérimentales et théoriques des verres du système GGN.

Aucune perte significative des oxydes n'est observée. Par la suite, seules les compositions expérimentales sont considérées pour étudier et modéliser la relation entre la structure et les propriétés des verres. Les propriétés de ces verres sont alors étudiées.

II.3. Propriétés physico-chimiques du système $GaO_{3/2}$ - GeO_2 - $NaO_{1/2}$.

II.3.1. Etude de la densité

Les densités ont été mesurées, grâce à la méthode d'Archimède. Les résultats sont présentés, pour les systèmes de GGN, dans le Tableau V-5.

	Nom de l'échantillon	Densité (± 0.01)
1	$Ga_{44}Ge_{25}Na_{31}$	3,93
2	$Ga_{33}Ge_{33}Na_{33}$	3,82
3	$Ga_{42}Ge_{28}Na_{30}$	3,93
4	$Ga_{38}Ge_{25}Na_{37}$	3,79
5	$Ga_{41}Ge_{24}Na_{35}$	3,88
6	$Ga_{39}Ge_{28}Na_{33}$	3,83
7	$Ga_{37}Ge_{32}Na_{31}$	3,88
8	$Ga_{37}Ge_{29}Na_{34}$	3,82

Tableau V-5: Données expérimentales pour la densité des verres du système GGN.

Les échantillons de verre du système GGN ont des densités comprises entre 3,82 et 3,93. La modélisation mathématique des densités de ces verres a été réalisée pour comprendre l'impact de chaque composant sur la densité sous forme d'équation linéaire :

$$\text{Densité théorique} = a \times GaO_{\frac{3}{2}} + b \times GeO_2 + c \times NaO_{\frac{1}{2}}$$

Les coefficients a, b et c sont estimés avec leurs incertitudes et sont présentés dans le Tableau V-6. Les facteurs d'inflation de la variance sont aussi calculés afin d'estimer la redondance entre les estimations des variables (liées aux termes hors diagonale de la matrice D). Ces facteurs doivent en principe demeurer inférieurs ou égaux à 5 pour une régression de bonne qualité.

Coefficient du composant	Estimation du coefficient	Erreur Standard	Facteurs d'inflation de la variance
$GaO_{3/2}$	3,950	0,025	1,62
GeO_2	3,870	0,035	1,46
$NaO_{1/2}$	3,720	0,035	1,76

Tableau V-6 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la densité du système GGN et de leurs incertitudes.

Les erreurs standards et les facteurs d'inflation de la variance de chaque coefficient du modèle ont les mêmes ordres de grandeur pour tous les coefficients. On peut donc conclure que tous les coefficients sont significatifs, mais aussi que les estimations des coefficients sont indépendantes les unes des autres.

Plusieurs moyens de vérification du modèle obtenu peuvent être utilisés pour le valider. Dans un premier temps, une simple vérification graphique permet de comparer les valeurs de densité prédites par le modèle et les valeurs de densités réelles (voir Figure V-6).

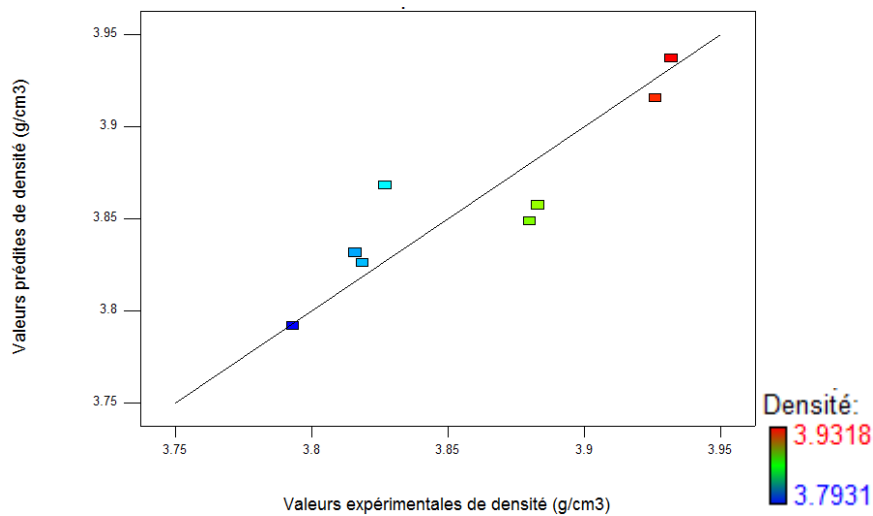


Figure V-6 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentales.

Une méthode statistique pour la vérification du modèle est aussi utilisée, il s'agit de la méthode ANOVA pour « Analysis of Variance ». Cette méthode d'analyse de la variance est connue comme vérification de l'ajustement significatif du modèle, et permet de savoir si le modèle risque d'être affecté par le bruit du modèle ou non. Pour réaliser l'analyse, on utilise le tableau ANOVA.

La première étape consiste à calculer une première colonne qui est composée des sommes de carrés :

- La SCE_L qui est la somme des carrés de la valeur moyennée, et qui est calculée par :

$$SCE_L = \sum (\widehat{Y}_i - \overline{\widehat{Y}})^2, \text{ où } \widehat{Y}_i \text{ est la réponse théorique et } \overline{\widehat{Y}} \text{ est la moyenne des valeurs des réponses théoriques.}$$

- La SCE_R qui est la somme des carrés des valeurs résiduelles, et est calculée par :

$$SCE_R = \sum (Y_i - \widehat{Y}_i)^2, \text{ où } Y_i \text{ est la valeur expérimentale de la réponse.}$$

- la SCE_T est le total des sommes des carrés présentées précédemment, soit :

$$SCE_T = SCE_L + SCE_R$$

Ensuite, on calcule la deuxième colonne du tableau, où p est le nombre de variables et n le nombre d'expériences.

Après quoi, le carré moyen $CM(L)$ peut être calculé avec :

$$CM(L) = \frac{SCE_L}{p-1}, \text{ ainsi que la déviation standard du modèle : } S^2 = \frac{SCE_R}{n-p}.$$

Finalement, le coefficient expérimental de Fisher est déterminé par : $F_{exp} = \frac{CM(L)}{S^2}$, qui exprime le facteur de confiance.

Grâce à ce coefficient, il est possible de déterminer si le modèle est significatif. En effet, les coefficients de Fisher $F_{théo}$ pour 95% de confiance sont tabulés pour chaque valeur de p et de n . En regardant les coefficients tabulés, nous pouvons déterminer si :

- $F_{exp} < F_{théo}$, dans ce cas : le modèle n'ajuste pas les données.
- $F_{exp} > F_{théo}$, alors le modèle ajuste correctement les données et n'est pas dû aux incertitudes.

Après avoir effectué les calculs, les résultats sont présentés dans le Tableau V-7 pour la densité :

$SCE_L = 0,016$	$p-1 = 2$	$CM(L) = 7,936 \times 10^{-3}$	$F_{exp} = 10,52$	0,0162
$SCE_R = 3,772 \times 10^{-3}$	$n-p = 5$	$S^2 = 7,543 \times 10^{-4}$	$F_{théo} = 5,786$	
$SCE_T = 0,020$	$n-1 = 7$			

Tableau V-7 : Vérification du modèle de la densité par méthode ANOVA. Dans la dernière colonne, on indique le pourcentage de risques que le domaine soit dans le domaine d'incertitude.

Le coefficient expérimental de Fisher (F_{exp}) est plus grand que le coefficient théorique pour un intervalle de confiance de 95% ($F_{théo}$), le modèle ajuste bien les données. Il y a uniquement 1,62% de risque que le modèle soit dû aux incertitudes. Le modèle nous permet la détermination de la densité avec une déviation standard de $0,027 \text{ g.cm}^{-3}$.

L'équation exprimée en terme réel avec des facteurs à niveau réels, utilisée pour trouver la densité dans la série des verres de GGN est une équation du type linéaire :

$$\text{densité} = 0,046 \times GaO_{\frac{3}{2}} + 0,040 \times GeO_2 + 0,029 \times NaO_{\frac{1}{2}}$$

La densité dépend de la vitesse de refroidissement du verre. C'est pourquoi le procédé de réalisation des échantillons de verre est le même pour chaque verre.

A partir du modèle ainsi déterminé, les réponses théoriques peuvent être présentées sous forme de courbes de niveaux, permettant de visualiser une carte de la densité sur le domaine d'étude du système. La Figure V-7 présente la carte de variation de la densité en trois dimensions, ainsi qu'une courbe de niveaux pour une visualisation de l'évolution de la densité en deux dimensions.

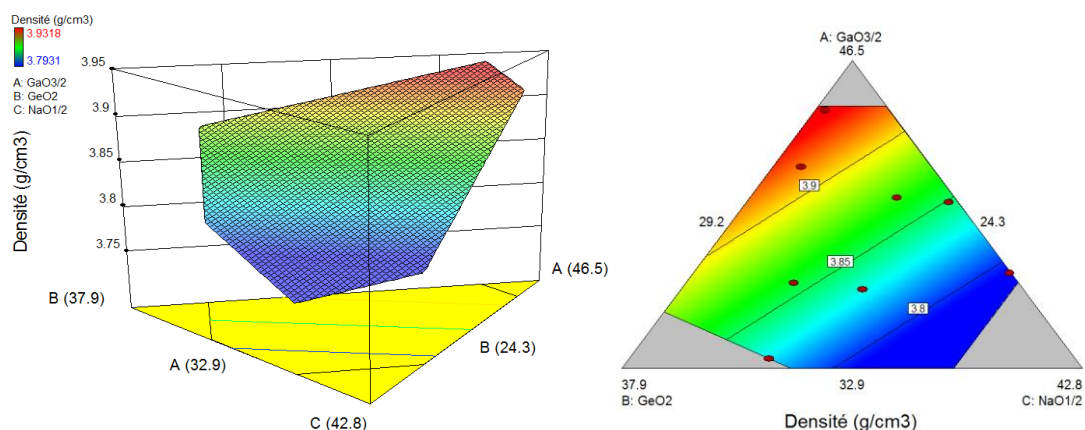


Figure V-7 : Carte 3D de la variation de densité dans le système GGN et courbe de niveaux.

La densité est plus faible pour des quantités d'oxyde de sodium plus élevées. De même, on note que la densité est plus élevée pour des quantités en oxyde de gallium plus importantes.

La façon dont l'ajout d'un oxyde dans la matrice influe sur la densité est tracée par rapport à une composition de référence contenant du gallium. La Figure V-8 représente ces influences.

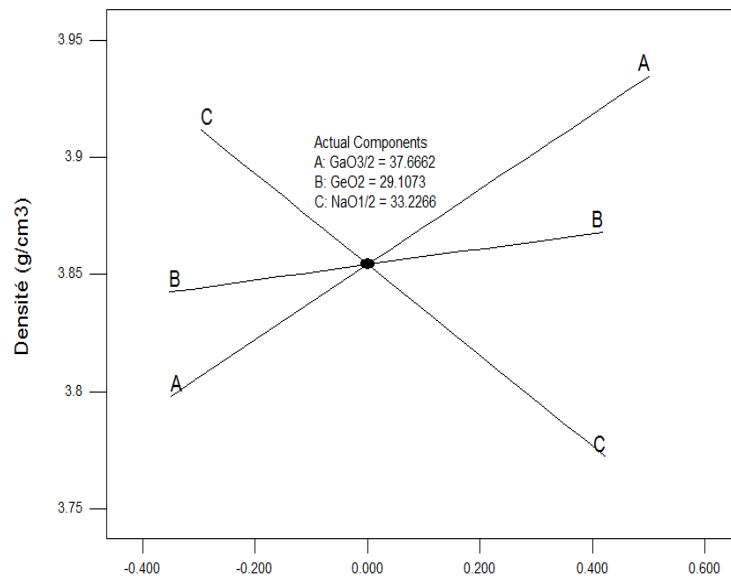


Figure V-8 : Représentation graphique de l'influence des compositions molaires normalisées des oxydes du système GGN sur la densité. Le point est choisi par le logiciel au centre du domaine. A représente $\text{GaO}_{3/2}$, B représente GeO_2 et C représente $\text{NaO}_{1/2}$.

Dans ce graphique, l'axe Y représente la valeur de la réponse, ici la densité en g.cm^{-3} . L'axe X représente la déviation par rapport à la composition de référence, c'est-à-dire qu'il s'agit du changement de quantité en mol% des oxydes présents dans la composition en unité normalisée. De gauche à droite de cet axe, la quantité en oxyde étudié est augmentée pendant que le ratio des autres composants reste identique. La composition de référence est indiquée sur le graphique par le point central et sa composition est indiquée. Cette composition est prise comme étant le centre de notre domaine d'étude.

La courbe A représente l'influence que possède l'oxyde de gallium sur la densité et plus exactement, la pente de la courbe donne les informations importantes sur l'influence de l'oxyde. La courbe de l'oxyde de gallium possède une pente positive, c'est-à-dire une augmentation des valeurs de densité avec l'augmentation de la concentration de Ga_2O_3 dans les verres. La courbe B correspondant à l'oxyde de germanium a une pente quasiment nulle. L'oxyde de germanium aura donc une faible influence sur la densité en comparaison des autres oxydes. L'oxyde de sodium, représenté par la courbe C, montre une diminution de la densité avec son augmentation en quantité. La pente négative de la courbe correspondante est toute aussi forte que la pente positive de la courbe de l'oxyde de gallium ; il s'agit des deux composants les plus influents sur la densité du verre.

En conclusion, quel que soit la composition en oxyde de germanium, l'augmentation du rapport Ga/Na induit l'augmentation de la densité du verre. Par ailleurs, à taux constant en oxyde de

sodium, le remplacement de l'oxyde de germanium par de l'oxyde de gallium implique une légère augmentation de la densité, comme le montre la Figure V-7.

II.3.2. Etude des caractéristiques thermiques

Le tableau ci-dessous donne les propriétés thermiques des verres germanogallates de sodium. Les valeurs de stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation, correspondant à la différence entre la température de cristallisation et la température de transition vitreuse sont données dans le Tableau V-8.

	Nom de l'échantillon	T _g (°C) (±2°C)	T _x (°C) (±2°C)	ΔT (°C) (±5°C)
1	Ga ₄₄ Ge ₂₅ Na ₃₁	620	740	120
2	Ga ₃₃ Ge ₃₃ Na ₃₃	605	732	127
3	Ga ₄₂ Ge ₂₈ Na ₃₀	635	741	106
4	Ga ₃₈ Ge ₂₅ Na ₃₇	590	710	120
5	Ga ₄₁ Ge ₂₄ Na ₃₅	610	728	118
6	Ga ₃₉ Ge ₂₈ Na ₃₃	610	774	164
7	Ga ₃₇ Ge ₃₂ Na ₃₁	605	750	145
8	Ga ₃₇ Ge ₂₉ Na ₃₄	601	732	131

Tableau V-8 : Données expérimentales obtenues pour les caractéristiques thermiques du système GGN.

La température de transition vitreuse (T_g) fluctue entre 590°C et 635 °C. Les stabilités thermiques (ΔT) sont comprises entre 106 et 164°C. Les températures de transition vitreuses ont été modélisées pour comprendre l'impact de chaque composant sous forme d'équation linéaire :

$$\text{Réponse (Tg ou Tx)} = a \times \text{GaO}_{\frac{3}{2}} + b \times \text{GeO}_2 + c \times \text{NaO}_{\frac{1}{2}}$$

Les coefficients a, b et c sont estimés avec leurs incertitudes réciproques et leur facteur d'inflation et sont présentés dans le Tableau V-9 et le Tableau V-10, pour la température de transition vitreuse (T_g) et pour la température correspondant au début de la cristallisation (T_x).

Coefficient du composant	Estimation du coefficient	Erreur Standard	Facteurs d'inflation de la variance
GaO_{3/2}	631,96	6,47	1,62
GeO₂	615,80	9,01	1,46
NaO_{1/2}	572,59	9,13	1,76

Tableau V-9 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la température de transition vitreuse du système GGN et de leurs incertitudes

Coefficient du composant	Estimation du coefficient	Erreur Standard	Facteurs d'inflation de la variance
GaO_{3/2}	741,88	6,87	1,50
GeO₂	756,40	9,20	1,46
NaO_{1/2}	700,61	9,34	1,62

Tableau V-10 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la température de cristallisation du système GGN et de leurs incertitudes

Là aussi, les incertitudes et les facteurs d'inflation de la variance de chaque coefficient du modèle ont les mêmes ordres de grandeur pour tous les coefficients que ce soit pour la température de transition vitreuse ou de cristallisation, ce qui gage de la bonne qualité de la régression.

De la même manière que pour la densité, on vérifie le modèle de façon graphique et statistique. Les graphiques de comparaison des valeurs de températures étudiées prédites par le modèle et les valeurs de températures réelles sont présentés dans la Figure V-9.

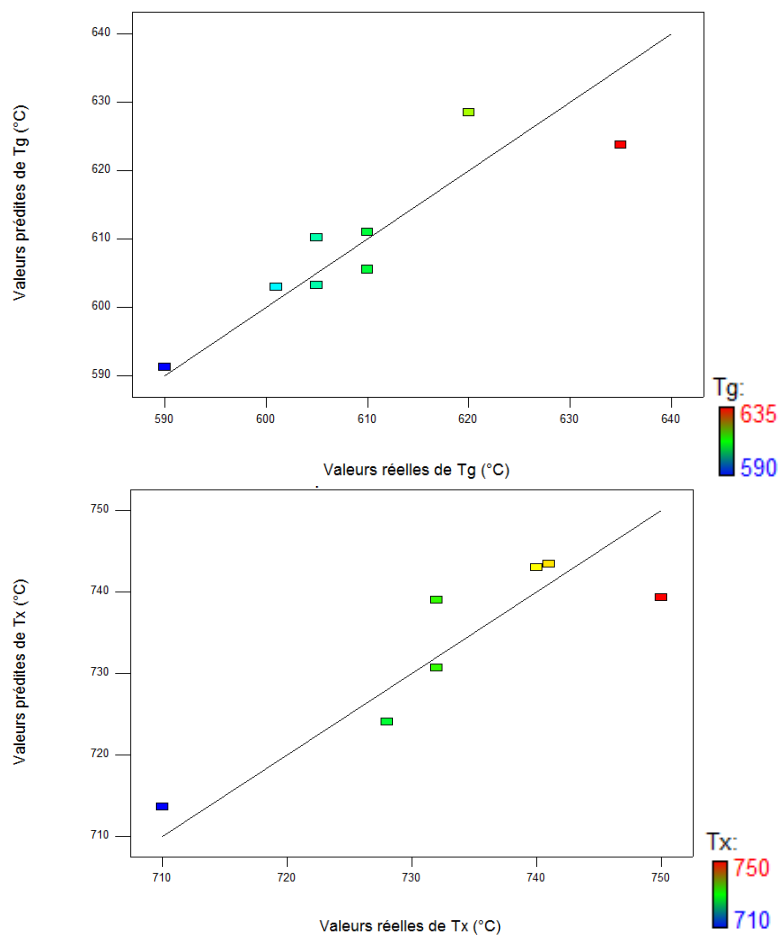


Figure V-9 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentale pour les caractéristiques thermiques du système GGN.

Les valeurs de température de transition thermique sont proches pour un bon nombre de points expérimentaux en tenant compte des erreurs de mesures ($\pm 2^\circ\text{C}$), sur tout le domaine expérimental.

On vérifie aussi via la méthode ANOVA (voir Tableau V-11 et Tableau V-12), la validité des calculs :

$SCE_L = 999,57$	$p-1 = 2$	$CM(L) = 499,79$	$F_{\text{exp}} = 9,82$	0,0185
$SCE_R = 254,43$	$n-p = 4$	$S^2 = 50,89$	$F_{\text{theo}} = 6,944$	
$SCE_T = 1254,00$	$n-1 = 6$			

Tableau V-11 : Vérification du modèle pour la transition vitreuse par méthode ANOVA

$SCE_L = 48,00$	$p-1 = 2$	$CM(L) = 374,00$	$F_{\text{exp}} = 7,14$	0,0478
$SCE_R = 209,43$	$n-p = 4$	$S^2 = 52,36$	$F_{\text{theo}} = 6,944$	
$SCE_T = 957,43$	$n-1 = 6$			

Tableau V-12 : Vérification du modèle pour la température de cristallisation par méthode ANOVA

Le coefficient expérimental de Fisher (F_{exp}) est plus grand que le coefficient théorique pour un intervalle de confiance de 95% (F_{theo}) dans les deux cas, les modèles présentés ici ajustent donc bien les données de caractéristiques thermiques. Il y a uniquement 1,85% de risque et 4,78% de risque que les modèles de la température de transition vitreuse et de la température de cristallisation soit dus à des interférences. Les modèles nous permettent de déterminer de la température de transition vitreuse et de début de cristallisation avec des déviations standards d'environ 7 °C.

Les équations, en facteurs réels, utilisées pour définir la T_g et la T_x dans les séries de verres de GGN sont les suivantes :

$$T_g = 7,88 \times GaO_{3/2} + 6,69 \times GeO_2 + 3,52 \times NaO_{1/2}$$

$$T_x = 8,04 \times GaO_{3/2} + 9,11 \times GeO_2 + 5,01 \times NaO_{1/2}$$

La Figure V-10 et la Figure V-11 présentent la carte de variation des données thermiques en trois dimensions, ainsi que les courbes de niveaux correspondantes.

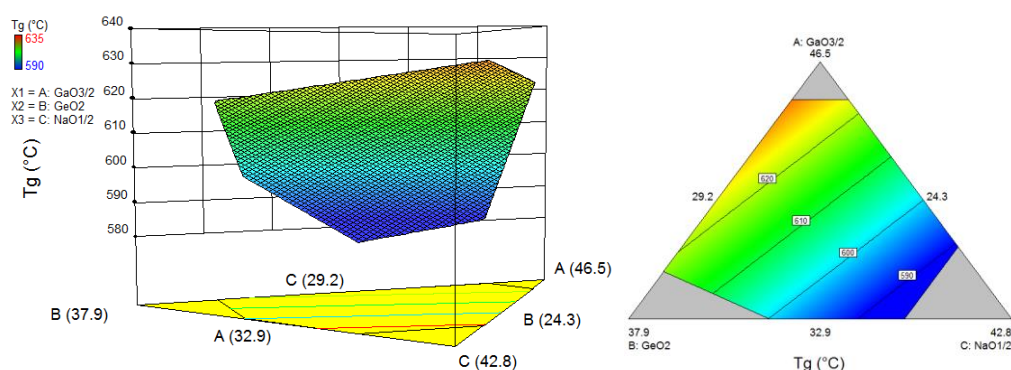


Figure V-10 : Carte 3D de la variation de la température de transition vitreuse dans le système GGN et courbe de niveaux.

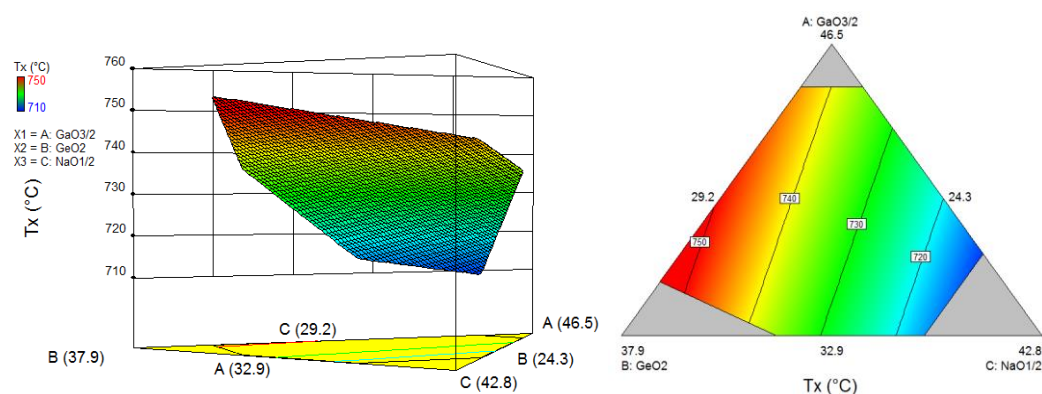


Figure V-11: Carte 3D de la variation de la température de cristallisation dans le système GGN et courbe de niveaux.

Les températures caractéristiques sont plus faibles pour des quantités d'oxyde de sodium plus élevées. La présence d'oxyde de gallium augmente la température de transition vitreuse, tandis que la température de cristallisation semble être plus dépendante de la quantité d'oxyde de germanium.

La stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation (différence entre T_x et T_g) est décrite selon un modèle linéaire dont les coefficients sont indiqués dans le Tableau V-13 :

Coefficient du composant	Estimation du coefficient	Erreur Standard	Facteurs d'inflation de la variance.
GaO_{3/2}	110	11,26	1,50
GeO₂	141	15,08	1,46
NaO_{1/2}	128	15,32	1,62

Tableau V-13 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la stabilité thermique du système GGN et de leurs incertitudes

Le graphique de comparaison des valeurs de stabilité prédites par le modèle et les valeurs de stabilité thermique réelles sont présentés dans Figure V-12.

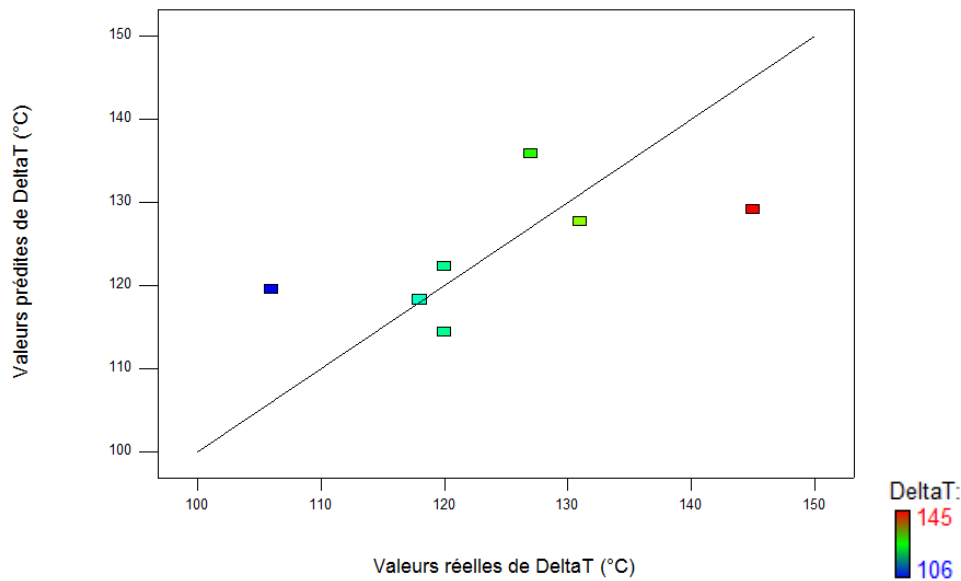


Figure V-12 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentale pour la stabilité thermique du système GGN.

L'équation, en facteurs réels, de la stabilité thermique est la suivante :

$$\Delta T = 0,15 \times GaO_{3/2} + 2,44 \times GeO_2 + 1,49 \times NaO_{1/2}$$

Cependant le modèle présenté ici ajuste plus difficilement les données de stabilités thermiques. Il y a tout de même 40% de risque que le modèle soit dû aux incertitudes expérimentales. Le modèle nous permet la détermination de la stabilité thermique avec une déviation standard d'environ 12 °C.

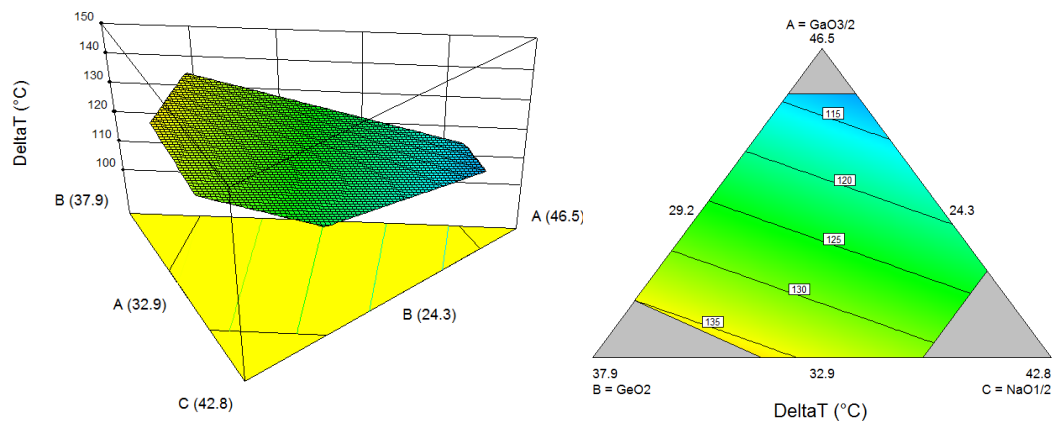


Figure V-13 : Carte 3D de la variation de la stabilité thermique dans le système GGN et courbe de niveaux.

L'influence sur les caractéristiques thermiques de l'ajout de chaque oxyde dans la matrice est présentée dans la Figure V-14.

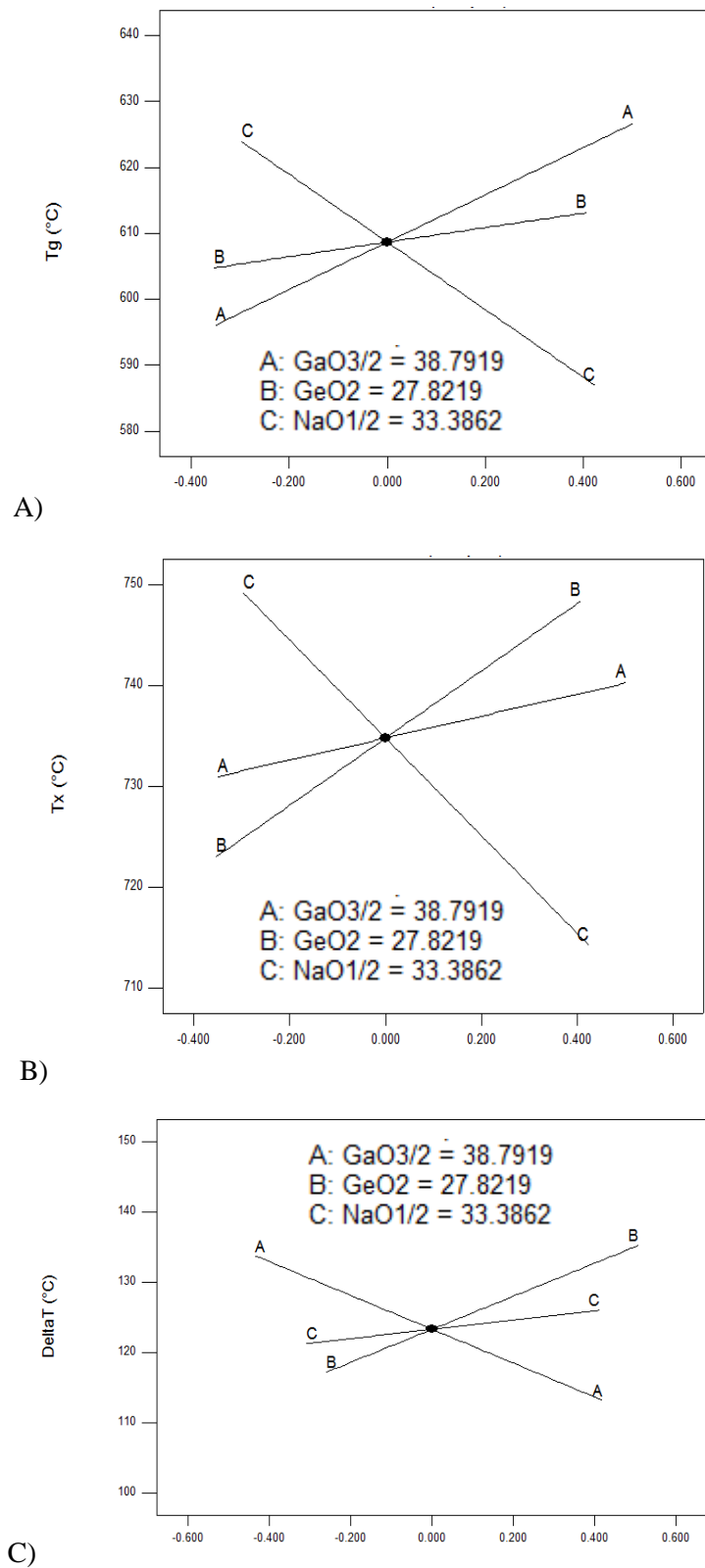


Figure V-14 : Représentation graphique de l'influence des oxydes du système GGN sur les caractéristiques thermiques en fonction des pourcentages molaires normalisés des oxydes. A : Représente les températures de transition vitreuse / B : Représente les températures de cristallisation Tx et C : Représente les stabilités thermiques

Pour l'oxyde de gallium, représenté par les courbes (A) sur chaque graphique, les valeurs de température de transition vitreuse augmentent fortement avec l'ajout de Ga_2O_3 . La température de début de cristallisation augmente également avec la concentration de Ga_2O_3 dans les verres. L'influence de l'oxyde de gallium sur la température de cristallisation est cependant moins forte que celle sur la température de transition vitreuse, ce qui mène à une influence négative sur la stabilité thermique. En effet, la stabilité thermique diminue avec la quantité d'oxyde de gallium.

Les courbes B correspondant à l'oxyde de germanium ont elle aussi une pente positive pour la T_g et la T_x . Cet oxyde augmente donc les valeurs de ces caractéristiques thermiques. Mais à l'inverse de l'oxyde de gallium, la variation de GeO_2 augmente plus rapidement la température de début de cristallisation que la température de transition vitreuse, ce qui implique une augmentation de la stabilité thermique.

L'oxyde de sodium, représenté par les courbes C, diminue aussi bien la température de transition vitreuse que la température de cristallisation, et mène dans cette matrice à n'avoir que peu d'influence sur la stabilité thermique, comparé aux deux autres composants.

Les caractéristiques thermiques et leurs évolutions correspondent le plus souvent à des changements structuraux. Au vu des modèles linéaires peu complexes, la matrice ne subit probablement pas de grands changements au niveau structural.

II.4. Propriétés optiques du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$.

II.4.1. Etude de la fenêtre de transmission

La fenêtre de transmission est mesurée par spectroscopie proche UV-Visible et proche infrarouge pour chaque échantillon du système GGN. La Figure V-15 présente un exemple de résultats obtenus.

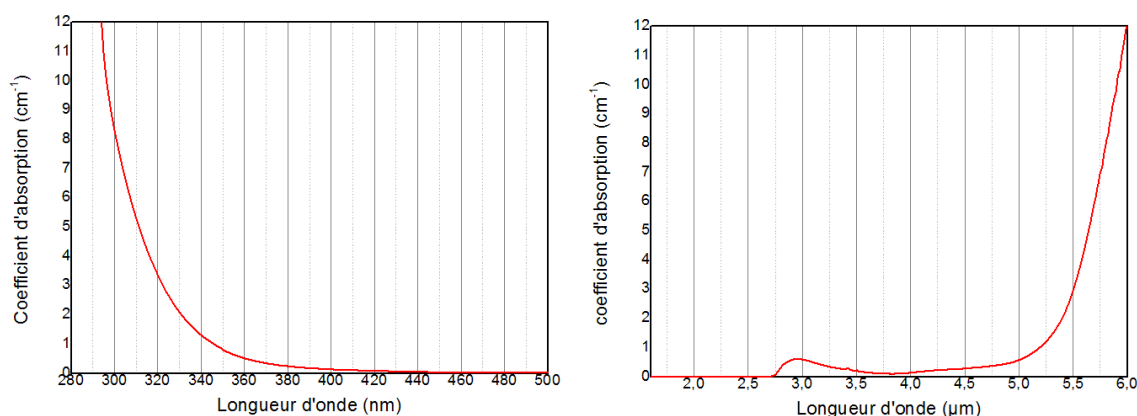


Figure V-15 : Exemple de fenêtre de transmission (échantillon $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{30}$) du système GGN. L'absorption observée autour de $2,9\text{ }\mu\text{m}$ est due aux bandes hydroxyles.

Le Tableau V-14 présente les coupures de transmission des verres du système GGN dans l'UV-Visible et dans l'IR, pour un coefficient d'absorption de 10 cm^{-1} , ce qui est usuellement utilisé de façon arbitraire comme valeur pour définir la longueur d'onde de coupure dans l'ultraviolet pour les verres.

	Nom de l'échantillon	Coupure IR (μm) ($\pm 0,05\text{ }\mu\text{m}$)	Coupure UV (nm) ($\pm 1\text{ nm}$)
1	$\text{Ga}_{44}\text{Ge}_{25}\text{Na}_{31}$	5,94	278
2	$\text{Ga}_{33}\text{Ge}_{33}\text{Na}_{33}$	5,70	270
3	$\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{30}$	5,90	296
4	$\text{Ga}_{38}\text{Ge}_{25}\text{Na}_{37}$	5,90	274
5	$\text{Ga}_{41}\text{Ge}_{24}\text{Na}_{35}$	5,92	278
6	$\text{Ga}_{39}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{33}$	5,92	283
7	$\text{Ga}_{37}\text{Ge}_{32}\text{Na}_{31}$	5,89	306
8	$\text{Ga}_{37}\text{Ge}_{29}\text{Na}_{34}$	5,89	308

Tableau V-14 : Données expérimentales des coupures de transmission dans l'UV-Visible et l'infrarouge du système GGN.

Les longueurs d'onde de coupure correspondantes tombent dans un petit domaine compris entre 270 et 310 nm dans l'UV et entre 5,7 et 6 µm dans la région infrarouge. La longueur d'onde de coupure dans l'infrarouge varie peu dans le domaine d'étude. L'étude de la longueur d'onde de coupure dans l'ultraviolet est délicate, car l'absorption dans ce domaine est très liée à la présence d'impuretés telles que les métaux de transition qui absorbent fortement.

On tentera de modéliser la coupure dans l'IR des verres afin de tester la tendance liée au comportement spécifique de l'oxyde de gallium vis-à-vis de cette propriété.

$$Réponse (IR) = a \times GaO_{\frac{3}{2}} + b \times GeO_2 + c \times NaO_{\frac{1}{2}}$$

Les coefficients a, b et c sont estimés avec leurs incertitudes et leur facteur d'inflation et sont présentés dans le Tableau V-15.

Coefficient du composant	Estimation du coefficient	Erreur Standard	Facteurs d'inflation de la variance.
GaO_{3/2}	5,95	0,010	2,10
GeO₂	5,85	0,018	1,69
NaO_{1/2}	5,89	0,013	1,63

Tableau V-15 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour la coupure de transmission dans l'infrarouge du système GGN.

Les incertitudes de chaque coefficient du modèle ont les mêmes ordres de grandeur. On peut donc conclure qu'aucun coefficient n'apporte plus de risques qu'un autre dans l'évaluation du modèle. Par contre, le facteur d'inflation de l'oxyde de gallium est légèrement plus élevé que ceux des deux autres composants, néanmoins ils restent toujours inférieurs à 5 et sont donc significatifs.

Comme précédemment, les graphiques de comparaison des valeurs de coupures de transmission prédites par le modèle et les valeurs de longueur d'onde de coupure réelles sont présentés dans la Figure V-16.

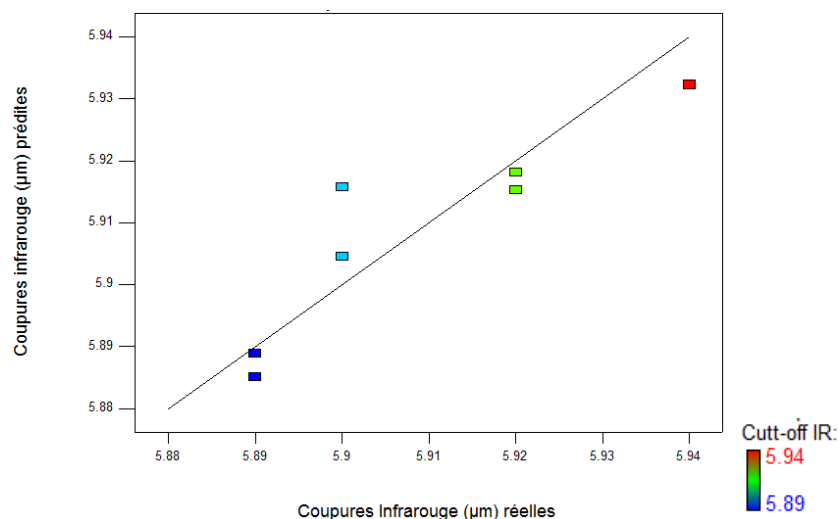


Figure V-16 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentales pour les coupures de transmission dans l'infrarouge (cutt-off IR) du système GGN.

Un des points expérimentaux a un résidu plus élevé que les autres et s'écarte donc de notre modèle. Il s'agit d'un des points avec la quantité d'oxyde de sodium la plus faible, qui se trouve à la limite du modèle.

La méthode ANOVA nous donne les résultats du Tableau V-16 :

$SCE_L = 1,705 \times 10^{-3}$	$p-1 = 2$	$CM(L) = 8,525 \times 10^{-4}$	$F_{exp} = 8,96$	0,0333
$SCE_R = 3,807 \times 10^{-4}$	$n-p = 4$	$S^2 = 9,516 \times 10^{-5}$	$F_{theo} = 6,944$	
$SCE_T = 2,086 \times 10^{-3}$	$n-1 = 6$			

Tableau V-16 : Vérification du modèle pour la coupure dans l'infrarouge par méthode ANOVA

Le modèle utilisé pour la coupure dans l'infrarouge ajuste bien les données expérimentales. Il y a uniquement 3,33% de risque que le modèle soit dû à l'incertitude expérimentale. Il permet la détermination de la longueur d'onde de coupure dans l'infrarouge avec des déviations standards d'environ 10^{-2} μm. Ceci est significatif malgré une faible amplitude de variations de la réponse expérimentale.

L'équation qui modélise la coupure dans l'IR en facteurs réels de la série des verres de GGN est la suivante :

$$\text{Coupure IR} = 0,063 \times \frac{\text{GaO}_3}{2} + 0,055 \times \text{GeO}_2 + 0,058 \times \frac{\text{NaO}_1}{2}$$

La Figure V-17 présente la carte de variation des longueurs d'onde de coupure dans l'infrarouge en trois dimensions, ainsi que les courbes de niveaux correspondantes.

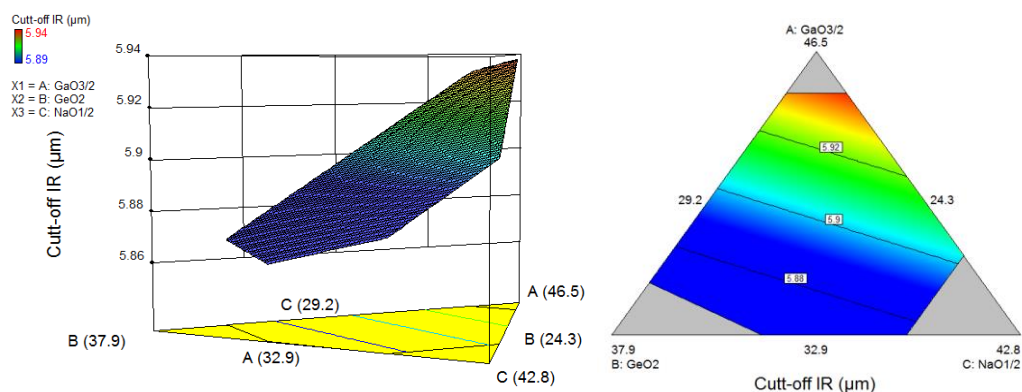


Figure V-17 : Carte 3D de la variation de la coupure infrarouge dans le système GGN et courbe de niveaux.

Les graphiques montrent que l'oxyde de gallium repousse la coupure de transmission dans l'infrarouge vers les hautes longueurs d'onde.

La Figure V-18 représente l'influence de l'ajout de chaque oxyde dans la matrice sur la longueur d'onde de coupure dans l'infrarouge.

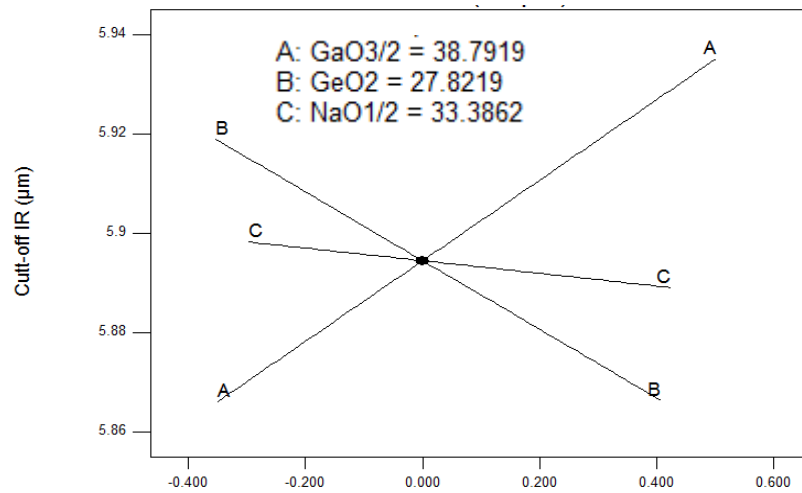


Figure V-18 : Représentation graphique de l'influence des oxydes du système GGN sur la longueur d'onde de coupure dans l'infrarouge (cutt-off IR).

Les valeurs de la coupure dans l'IR augmentent avec la concentration de Ga_2O_3 (courbe A). L'oxyde de sodium a peu d'influence sur la coupure dans l'IR (courbe C). Par contre l'oxyde de germanium tend à diminuer la transmission dans l'IR (courbe B). En conclusion, quelque soit le taux d'oxyde de sodium, le remplacement de l'oxyde de germanium par l'oxyde de gallium montre une tendance positive vers l'augmentation de la coupure IR, malgré les faibles variations réellement observées.

II.4.2. Etude de l'indice de réfraction

Les indices de réfraction des verres sont mesurés à 5 longueurs d'onde différentes : 532, 633, 972, 1308 et 1538 nm. Les résultats sont donnés dans le Tableau V-17 et sont montrés pour deux compositions de verres germanogallates de sodium dans la Figure V-19.

	Echantillons	532 nm	633 nm	972 nm	1308 nm	1538 nm
1	Ga44Ge25Na31	1,650	/	1,630	/	/
2	Ga33Ge33Na33	1,653	1,643	1,630	1,624	1,623
3	Ga42Ge28Na30	1,672	1,662	1,647	1,641	1,639
4	Ga38Ge25Na37	1,658	1,649	1,638	1,629	1,626
5	Ga41Ge24Na35	1,671	1,658	1,643	1,639	1,636
6	Ga39Ge28Na33	1,671	1,658	1,644	1,639	1,636
7	Ga37Ge32Na31	1,673	1,658	1,646	1,641	1,640
8	Ga37Ge29Na34	1,655	/	1,630	/	/

Tableau V-17 : Indice de réfraction aux différentes longueurs d'onde du système GGN

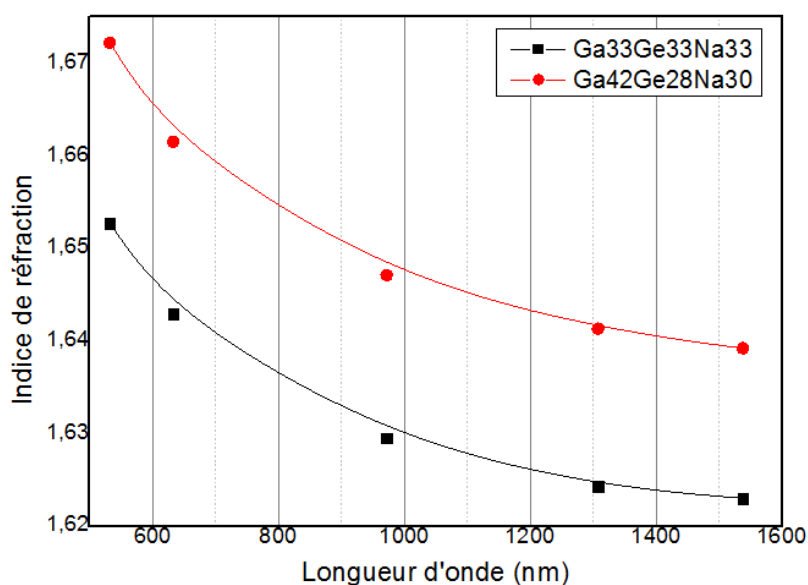


Figure V-19 : Exemples d'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour le système GGN (les lignes font office de tendance observée).

Cependant les mêmes tendances sont observées pour toutes les compositions avec une augmentation de l'indice de réfraction pour des longueurs d'onde se rapprochant de l'ultraviolet, qui correspond à la dispersion positive des indices.

Pour la modélisation des indices de réfraction, nous ne garderons l'étude que pour la longueur d'onde à 532 nm. Les valeurs des indices pour les verres du plan d'expérience sont comprises entre 1,65 et 1,68 à cette longueur d'onde, ceci dénote une faible amplitude de variations de l'indice dans le domaine d'étude.

Grâce au plan d'expérience, une modélisation a été réalisée sous forme d'équation linéaire :

$$\text{Réponse (Indice à 532 nm)} = a \times \text{GaO}_{\frac{3}{2}} + b \times \text{GeO}_2 + c \times \text{NaO}_{\frac{1}{2}}$$

Les coefficients a, b et c, sont estimés avec leurs incertitudes réciproques et leur facteur d'inflation et sont présentés dans le Tableau V-18.

Coefficient du composant	Estimation du coefficient	Erreur Standard	Facteurs d'inflation de la variance.
GaO_{3/2} (A)	1,690	5,258x10 ⁻³	2,03
GeO₂ (B)	1,650	5,760x10 ⁻³	1,35
NaO_{1/2} (C)	1,640	5,930x10 ⁻³	2,21

Tableau V-18 : Estimation des coefficients du modèle linéaire pour l'indice de réfraction à 532 nm du système GGN.

Les facteurs d'inflation supérieurs à 1 ont du mal à se dégager de l'erreur expérimentale compte tenu de la faible amplitude de variation de l'indice. Cependant, elle demeure inférieure à 5 et justifie la qualité de l'estimation des coefficients du modèle.

Comme précédemment, les valeurs prédites par le modèle et les valeurs réelles des indices de réfraction sont comparées pour vérifier le modèle (voir Figure V-20).

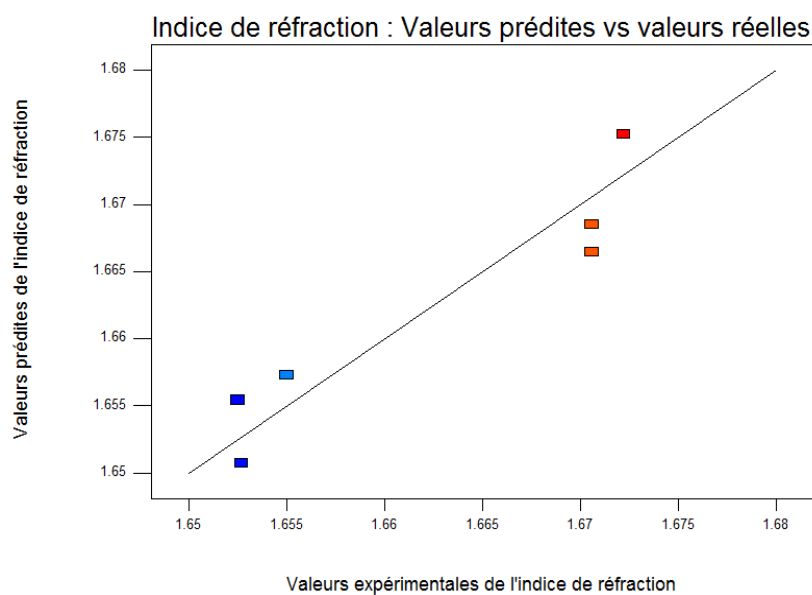


Figure V-20 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentale pour les indices de réfraction du système GGN.

La méthode ANOVA nous donne les résultats présents dans le Tableau V-19 :

$SCE_L = 4,286 \times 10^{-4}$	$p-1 = 2$	$CM(L) = 2,143 \times 10^{-4}$	$F_{exp} = 13,21$	0,0326
$SCE_R = 4,867 \times 10^{-5}$	$n-p = 3$	$S^2 = 1,622 \times 10^{-5}$	$F_{theo} = 9,552$	
$SCE_T = 4,773 \times 10^{-4}$	$n-1 = 5$			

Tableau V-19 : Vérification du modèle pour l'indice de réfraction par méthode ANOVA

Les données expérimentales de l'indice de réfraction sont bien modélisées. Il y a uniquement 3,26% de risque que le modèle soit dû à des incertitudes expérimentales. Il permet la détermination de l'indice de réfraction avec des déviations standards de 6×10^{-3} .

Les indices de réfraction des verres en facteurs réels sont donnés par l'équation décrite ci-après :

$$n_{532} = 0,019 \times \frac{GaO_3}{2} + 0,016 \times \frac{GeO_2}{2} + 0,015 \times \frac{NaO_1}{2}$$

La Figure V-21 montre la carte de variation des indices de réfraction à 532 nm en trois dimensions, ainsi que les courbes de niveaux correspondantes.

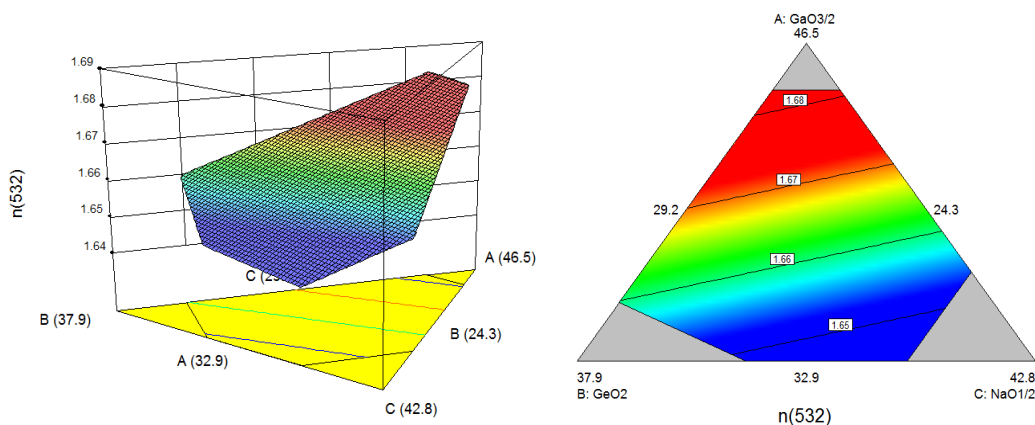


Figure V-21 : Carte 3D de la variation de l'indice de réfraction dans le système GGN et courbe de niveaux.

L'oxyde de gallium est l'oxyde essentiel pour obtenir un indice de réfraction le plus élevé possible.

On s'attarde plus précisément sur l'influence de l'ajout de chaque oxyde dans la matrice sur l'indice de réfraction (voir Figure V-22).

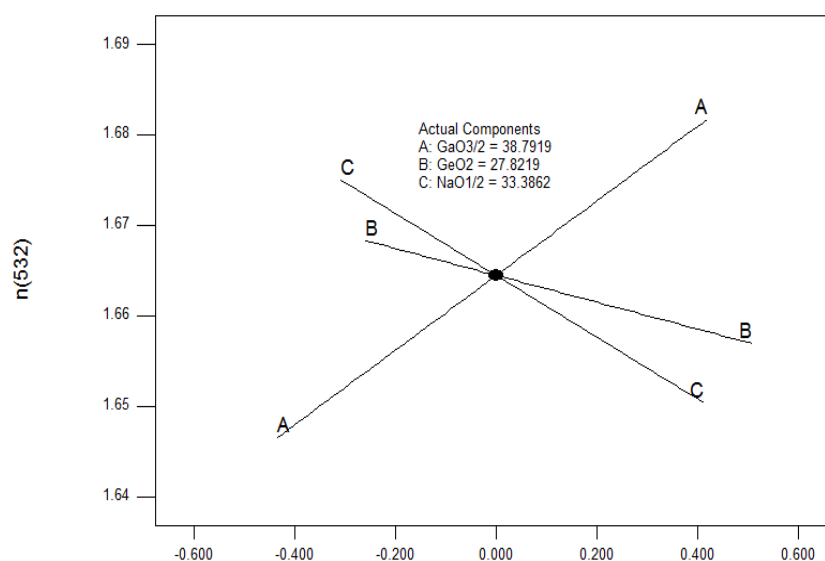


Figure V-22 : Représentation graphique de l'influence des oxydes du système GGN sur l'indice de réfraction

La modélisation permet de déterminer une tendance très nette : l'augmentation de la quantité en oxyde de gallium augmente l'indice de réfraction, quelle que soit la composition des deux autres oxydes. Quel que soit le pourcentage molaire en oxyde de sodium, on observe que le remplacement de l'oxyde de germanium par l'oxyde de gallium a tendance à augmenter l'indice de réfraction. Ces observations sont comparables à ce qui a été vu lors de l'étude de la densité (voir Figure V-7). Les deux propriétés apparaissent comme étant liées.

II.5. Optimisation du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$.

Suite à l'étude de ce système, on réalise une optimisation des compositions dans le but de cadrer avec les objectifs du projet. En effet, on souhaite obtenir à la fois une transmission aussi éloignée que possible dans l'infrarouge, un indice de réfraction élevé, et une composition qui puisse donner un verre étirable sous forme de fibre (soit un ΔT le plus élevé possible et supérieur à 100°C).

Pour cela, on cherche donc à avoir :

- Une longueur d'onde de coupure dans l'infrarouge aussi grande que possible.
- Pour une stabilité thermique $\Delta T > 120$ °C ; plus la stabilité thermique sera élevée plus on s'attend à un fibrage aisé du verre par étirement.
- Un indice de réfraction aussi fort que possible

On donne aux deux premiers critères plus de poids pour la détermination de la composition ou de la zone de composition idéale, la propriété d'optique recherchée étant en priorité la coupure dans l'infrarouge. Une composition idéale est déterminée comme pouvant correspondre aux attentes de propriétés, elle est présentée dans le Tableau V-20.

Nombre	$\text{GaO}_{3/2}$	GeO_2	$\text{NaO}_{1/2}$	$n_{(532)}$	Coupure IR	Stabilité thermique
9	41,477	29,323	29,200	1,675	5,911	121,106

Tableau V-20 : Compositions optimisées pour le système GGN

De façon plus visuelle, la zone de compositions idéales peut être représentée ainsi :

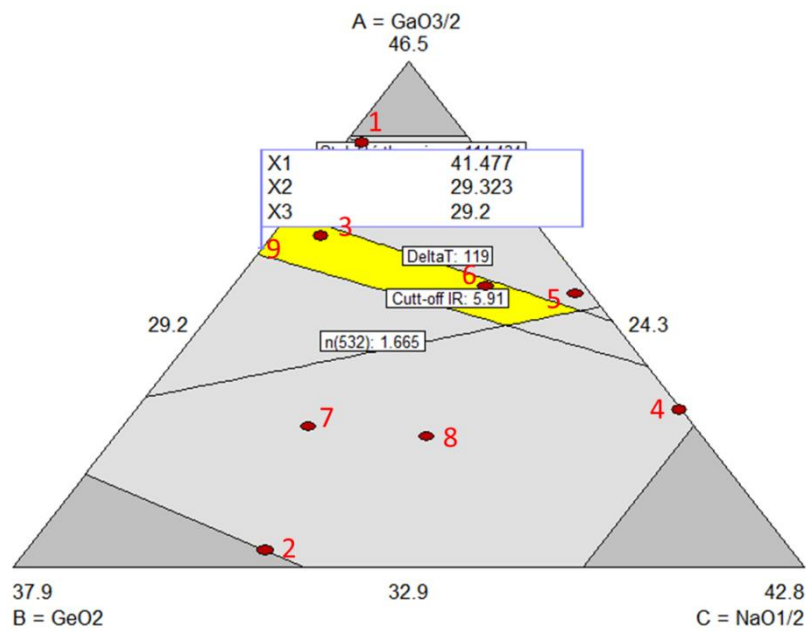


Figure V-23: Zone de compositions idéales représentée par la zone en jaune du diagramme.

On s'aperçoit qu'une de nos compositions mesurées est très proche de la composition optimale : n°3 - Ga₄₂Ge₂₈Na₃₀. Cette observation est relativement courante lors de réalisation de plan d'expérience pour des modèles linéaires. Le maximum de la réponse se trouvant toujours sur les extrémités des domaines d'étude. Nous considérons donc cette composition comme une base de départ optimale pour l'étude qui va suivre pour le système GaO_{3/2}-GeO₂-NaO_{1/2}-BaO.

Compte tenu du peu d'influence, voire de l'influence négative, du pourcentage molaire en oxyde de sodium sur l'évolution de la stabilité thermique et de la coupure dans l'infrarouge, on fixera pour l'étude de ce système, une composition totale en oxyde modificateur (NaO_{1/2} + BaO) à son taux minimum soit autour de 30 mol% comme c'est le cas pour la composition optimale.

II.6. Corrélation de la structure et des propriétés du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$.

II.6.1. Structure des verres germanogallates dans la littérature.

Henderson *et al.* ont étudié les verres de germanates alcalins par spectroscopie Raman, avec divers oxydes d'alcalins tels que Na_2O , K_2O , Cs_2O , et Rb_2O , dans le but de définir leur structure. Dans le verre germanate, la bande principale à 420 cm^{-1} correspond à un mode de vibrations par étirement symétrique des oxygènes pontants Ge-O-Ge dans un réseau totalement polymérisé de tétraèdres GeO_4 . On note un épaulement à 520 cm^{-1} qui peut être associé aux cycles constitués de trois tétraèdres GeO_4 ⁹. La bande principale se déplace avec l'ajout d'oxyde de sodium vers 450 cm^{-1} et une bande plus marquée autour de 520 cm^{-1} se manifeste¹⁰. L'apparition de cette dernière bande n'a pas été clairement attribuée, mais elle se révèle de plus en plus intense relativement à la bande à 450 cm^{-1} avec l'addition progressive d'oxyde de sodium et correspondrait à un déplacement de la bande vers 450 cm^{-1} dans un réseau germanate comportant des liaisons avec des ions alcalins^{9,10}.

Dans le système vitreux germanogallates de baryum, on observe en spectroscopie Raman une large bande principale avec deux composantes variables autour de 450 et 520 cm^{-1} .¹¹ Les auteurs attribuent la composante à 520 cm^{-1} à des vibrations des liaisons X-O-X (X étant Ge ou Ga) dans des réseaux où les espèces tétraédriques GeO_4 et GaO_4 sont engagées dans des anneaux de 3 ou 4 tétraèdres, ce qui induit la formation d'oxygènes non pontants supplémentaires (voir Figure V-24)⁹⁻¹¹.

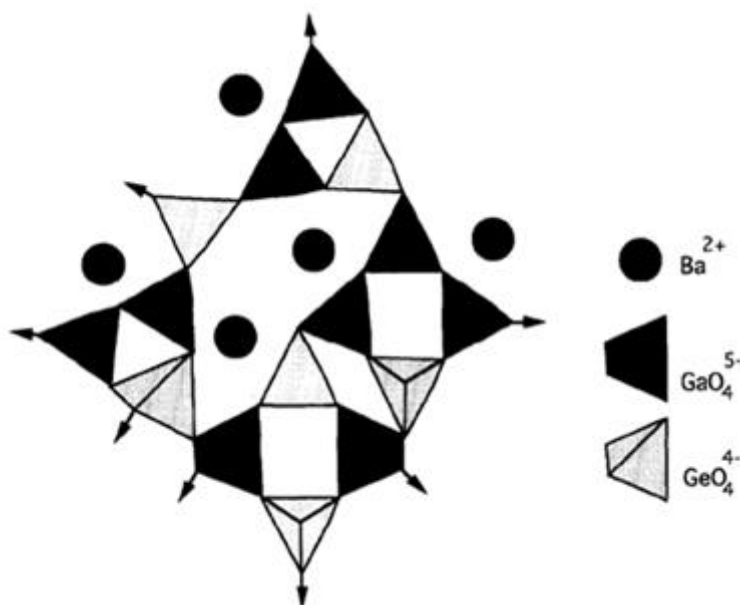


Figure V-24 : Schématisation du réseau vitreux observé dans les systèmes de gallogermanates de baryum¹¹

Cependant cette interprétation n'est pas forcément la seule envisageable et nous retiendrons que la composante à 520 cm^{-1} augmente au dépend de la composante à 450 cm^{-1} , lorsque le réseau se dépolymérise avec la formation d'oxygènes non pontants.

Les auteurs ont focalisé leur étude sur les deux bandes à haute fréquence, soient les bandes autour de 780 et 870 cm^{-1} . D'après Henderson *et al.*, la bande à 750 cm^{-1} est attribuée aux unités Q^2 avec deux liaisons non pontantes et celle à 870 cm^{-1} aux unités Q^3 avec une liaison non pontante.⁹

Pour des taux de $25\text{ mol}\% \leq \text{NaO}_{1/2} \leq 50\text{ mol}\%$, la position de ces bandes varie légèrement. Par contre, l'intensité de la bande associée aux unités Q^3 augmente fortement en comparaison de l'intensité de la bande associée aux unités Q^2 et se décale vers les basses énergies. Ceci correspond à l'augmentation importante de nouvelles espèces Q^3 dont la bande de vibration correspondante se situe aux environs de 835 cm^{-1} . La dépolymérisation du réseau par l'oxyde de sodium fait intervenir d'autres types de site Q^3 .

D'autres verres de germanates ont pu être étudiés en particulier des verres de gallogermanates de lanthane, dont la structure et les propriétés ont été étudiées par Haw *et al.*^{12,13}. Ceux-ci concluent que les ions gallium et germanium se trouvent en coordination 4 dans la structure des verres¹³.

Pour des proportions en oxyde de germanium, de gallium et d'oxyde modificateur BaO comparables à ce que nous trouvons dans notre domaine d'étude, les résultats en spectroscopie de réflexion FTIR et en absorption X (Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X ou XANES, Absorption des rayons X étendue aux structures fines ou EXAFS aux seuils du germanium et du gallium) confirment le positionnement prépondérant de Ga et Ge au sein de tétraèdres¹⁴. D'après Merzbacher *et al.*, on note la présence de trois bandes principales en spectroscopie IR: à 780 cm^{-1} qui est assignée aux vibrations d'élongations des X-O, à 540 cm^{-1} qui est assignée aux vibrations de liaisons X-O-X et à 300 cm^{-1} qui est liée aux vibrations ioniques des liaisons $\text{Na}^+\text{-O}^-$ ¹⁵.

II.6.2. Interprétation de la structure dans le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$.

L'ensemble des spectres Raman et Réflexion FTIR des compositions du système montrent très peu d'évolution. Nous décrirons donc globalement la structure locale de ces verres à partir du spectre Raman de la composition $\text{Ga}_{33}\text{Ge}_{33}\text{Na}_{33}$ (voir Figure V-25).

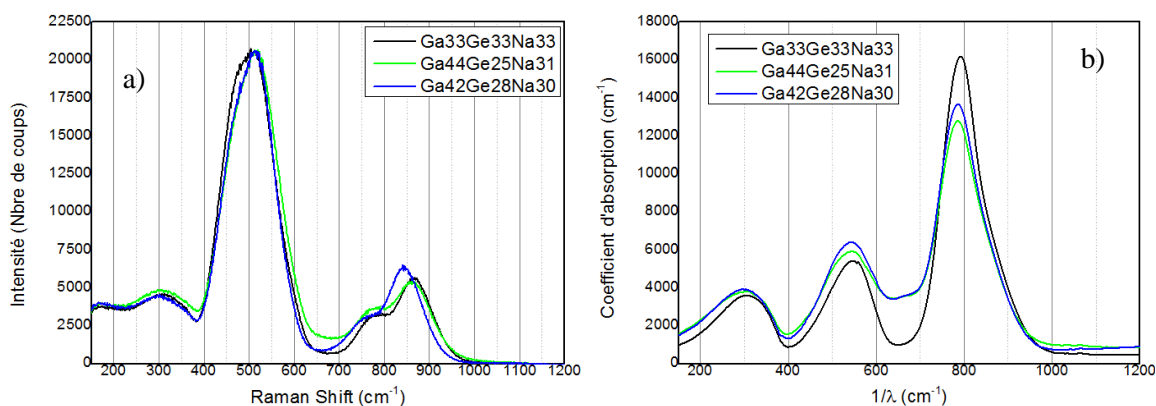


Figure V-25 : Exemple de spectres Raman (a) et de réflexion infrarouge (b) obtenus pour le système GGN

Il est impossible de distinguer des vibrations mettant en jeu des liaisons Ge-O et Ga-O compte tenu de la faible différence entre leurs numéros atomiques et la longueur de leurs liaisons.

Comme McKeown *et al.*, nous observons sur le spectre Raman une bande principale proche de 450 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons X-O-X (avec X = Ga ou Ge) dans un réseau polymérisé de tétraèdres GeO_4 et GaO_4 , les espèces tétraédriques se trouvant essentiellement dans des anneaux de 5 ou 6 tétraèdres. La bande centrée proche de 520 cm^{-1} est relativement intense et démontre l'existence de nombreux oxygènes non pontants. La bande à 750 cm^{-1} attribuée aux unités Q^2 et celle à 870 cm^{-1} aux unités Q^3 viennent confirmer cette dépolymérisation partielle.

Les spectres de réflexion infrarouge confirment les observations faites à partir des spectres Raman.

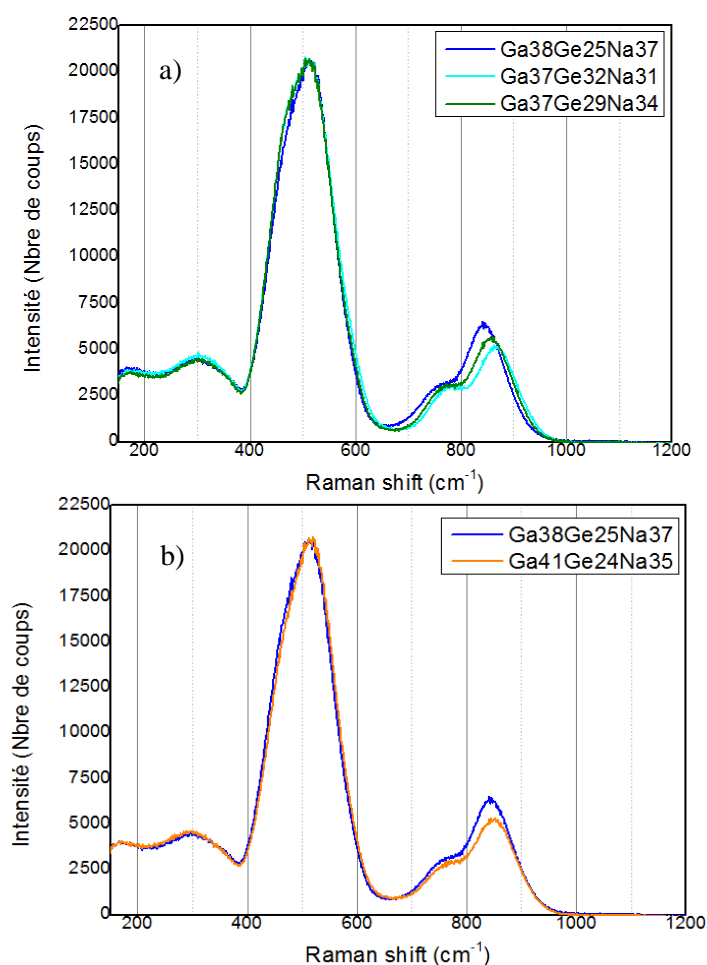


Figure V-26 : Spectres Raman des verres du système GGN lorsque la quantité d'un des composants est fixée : (a) Ga_2O_3 fixe et (b) GeO_2 fixe.

Pour une quantité d'oxyde de gallium de 37 mol% (voir Figure V-26 a), on remarque un déplacement de la bande à 870 cm^{-1} vers les basses fréquences, ainsi que l'augmentation de son intensité pour une augmentation du ratio Na/Ge. Ce dernier point prouve la dépolymérisation consécutive du réseau. Quant au déplacement du pic, on remarquera qu'il se déplace vers les faibles énergies, comme observé par Henderson *et al.* dans les systèmes germanates alcalins. Il correspond à l'augmentation de l'intensité d'une bande de vibration de nouvelles espèces Q^3 vers 835 cm^{-1} .⁹

Pour une quantité d'oxyde de germanium de 24 mol% (voir Figure V-26 b), l'augmentation du rapport Na/Ga produit le même effet de dépolymérisation avec les mêmes évolutions de bandes que précédemment, dans les spectres Raman.

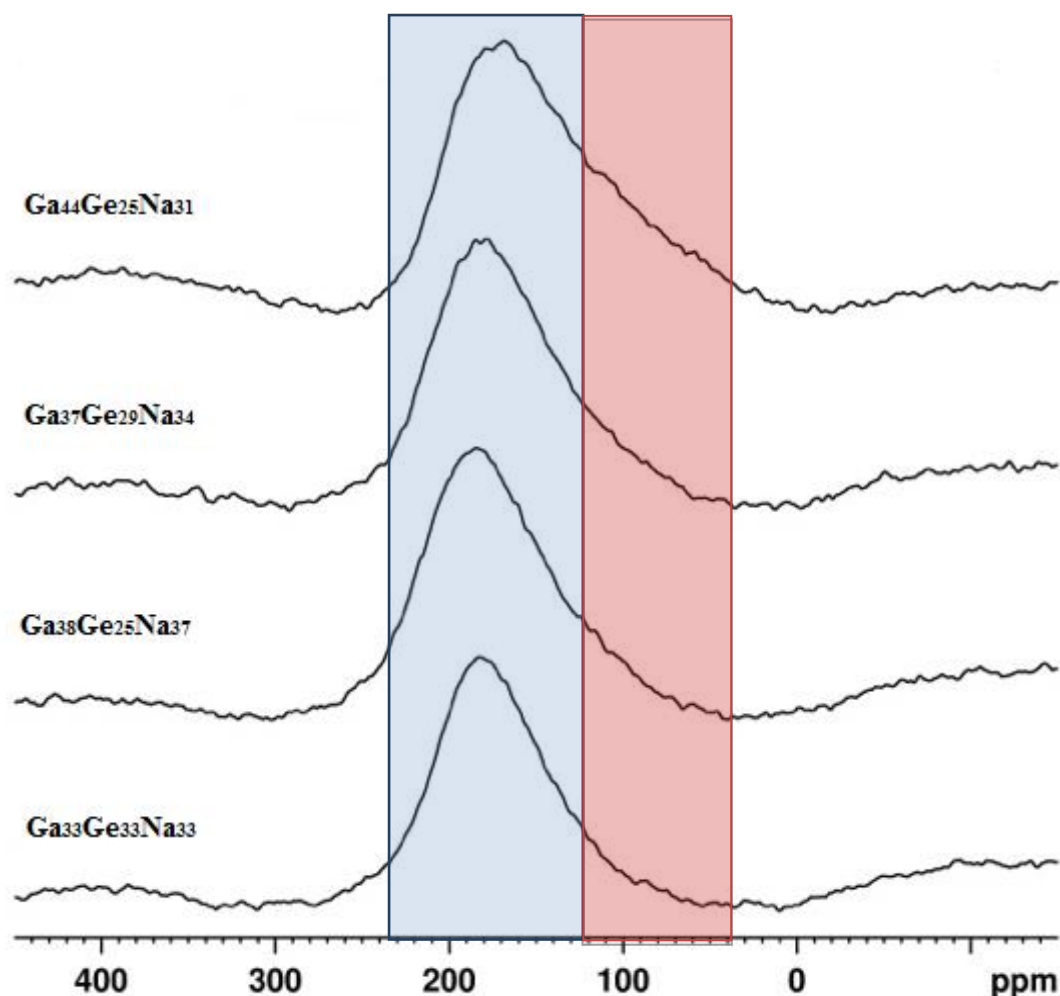


Figure V-27 : Spectres de RMN-MAS du ^{71}Ga obtenue à 21.1 T et à une vitesse de rotation de 60 KHz des échantillons de verres du système GGN.

Dans les spectres de RMN du ^{71}Ga , on note la présence d'ions gallium majoritairement en coordination 4, caractérisée par la bande centrée à 180 ppm. On note aussi l'apparition d'un épaulement pour des déplacements plus bas aux alentours de 100 ppm. Pour un pourcentage molaire en oxyde de sodium qui varie peu, la substitution de l'oxyde de germanium par l'oxyde de gallium favorise l'apparition de cet épaulement.

Cet épaulement caractéristique de l'augmentation de la proportion des ions gallium par rapport aux ions germanium dans la matrice peut engendrer la présence de nouveaux environnements au niveau de la deuxième sphère de coordination du gallium, ce qui a été observé par EXAFS dans les germanogallates de baryum ¹⁵. Les nouveaux environnements du gallium élargissent donc la bande visible dès le départ. On ne peut pas exclure la présence d'ions gallium en coordination 6 dans des systèmes gallogermanates.

II.7. Discussion de la relation entre la structure et les propriétés

L'analyse structurale des verres de germanogallates proposée sur la base des résultats de la littérature met en avant un réseau vitreux tridimensionnel constitué de tétraèdres GeO_4 et GaO_4 reliés entre eux par des oxygènes pontants. La présence d'oxyde de sodium induit par dépolymérisation partielle la présence d'oxygènes non pontants.

Au sein du domaine d'étude, la structure locale évolue très peu. On retiendra surtout une tendance à l'amélioration de la polymérisation du réseau lorsque l'oxyde de gallium se substitue à l'oxyde de germanium.

Les températures de transition vitreuse T_g montrées précédemment peuvent être corrélées aux observations faites sur la structure. L'addition de gallium de coordination 4 polymérise le réseau tridimensionnel, en remplaçant progressivement Ge-O-Na^+ par des liens plus forts $\text{Ge-O-}^{[6]}\text{Ga}$, et de fait augmente la connectivité du réseau. Ceci induit l'augmentation de la température de transition vitreuse, comme il est reporté pour les verres de gallogermanates de baryum⁸.

La stabilité thermique vis-à-vis de la cristallisation (ΔT) dépend également de la température de début de cristallisation (T_x) qu'il est cependant plus difficile de corréler à la structure locale du verre. On remarquera dans tous les cas qu'elle est supérieure à 120°C dans tout le domaine d'étude ce qui permet d'indiquer que toutes les compositions peuvent être potentiellement utilisées pour obtenir des fibres optiques. Cependant d'autres paramètres sont à prendre en compte pour la fabrication des fibres optiques, tels que la viscosité. Comme on l'a vu précédemment, le remplacement de l'oxyde de germanium par l'oxyde de gallium à pourcentage molaire d'oxyde de sodium constant induit une diminution de la stabilité thermique, mais celle-ci reste tout à fait acceptable. Parallèlement, la longueur d'onde de coupure dans l'infrarouge augmente de 0,2 μm , ainsi que l'indice de la réfraction que l'on a pu corréler à l'augmentation de la densité.

Les résultats obtenus pour le point proche de l'optimum déterminé par le logiciel montrent que l'on peut obtenir une coupure dans l'infrarouge de l'ordre de 5,9 μm pour un indice de réfraction de l'ordre 1,67 et un ΔT d'environ 120 °C. Ceci permet d'envisager des applications dans le proche infrarouge ainsi que dans le moyen infrarouge.

A partir de ces premiers résultats, nous allons tenter d'améliorer les propriétés optiques en substituant l'oxyde de sodium par l'oxyde de baryum dans la matrice vitreuse.

III. Le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$.

L'étude du système précédent a permis de justifier la faisabilité d'un verre à haute teneur en oxyde de gallium, c'est-à-dire supérieure à 40 mol%, possédant les propriétés thermiques et optiques requises. On envisage donc une amélioration de ces propriétés grâce à l'échange de l'oxyde de sodium par l'oxyde de baryum. La méthode d'étude est la même que précédemment pour le système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}$, en commençant par le test d'un point exploratoire supplémentaire pour ce nouveau système : $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$ (GGNB).

III.1. Point exploratoire du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$.

Le point exploratoire du système GGNB a été choisi au vu des résultats du système précédent. En effet, l'optimisation du système GGN amène un taux d'oxyde modificateur idéal aux alentours de 29 mol%. On définit donc un point exploratoire correspondant à ce taux d'oxyde modificateur. Comme nous avons deux oxydes modificateurs : l'oxyde de sodium et l'oxyde de baryum, on répartit de façon égale la quantité entre les deux. D'autre part, comme le but est d'obtenir des verres avec un maximum d'oxyde de gallium, la quantité d'oxyde de germanium est donc minimisée. Lors de l'étude du système GGN, la quantité minimale d'oxyde de germanium qui a pu être utilisée pour rester dans le domaine vitreux est de 24 mol%.

$\text{GaO}_{3/2}$	GeO_2	$\text{NaO}_{1/2}$	BaO	Température de fusion (°C)	T_g (°C)	ΔT (°C)	Densité	Indice de réfraction à 532 nm	Coupure infrarouge (μm)
48,3	24,1	13,8	13,8	1400	653	147	4,4984	1,71	5,8

Tableau V-21 : Composition et propriétés du point exploratoire du système GGNB

La température de fusion est plus acceptable que celle du système avec uniquement du baryum décrit au début du chapitre. La combinaison de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de baryum permet d'accéder à des propriétés correspondant aux objectifs fixés : c'est-à-dire une stabilité vis-à-vis de la cristallisation plus élevée, un bon indice de réfraction, ainsi qu'une amélioration de la transmission dans l'infrarouge et de l'indice de réfraction (voir Tableau V-21).

Nous réaliserons donc dans la suite de l'étude un DOE sur ce nouveau système (GGNB), pour optimiser ces propriétés tout en gardant une faisabilité satisfaisante du verre.

III.2. Le domaine d'étude du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$.

Comme précédemment, le domaine d'étude est défini selon ces critères :

- La somme de tous les pourcentages molaires des oxydes vaut 100%. Il s'agit d'un plan de mélanges : $w \text{GaO}_{\frac{3}{2}} + x \text{GeO}_2 + y \text{NaO}_{\frac{1}{2}} + z \text{BaO} = 100\%$
- La quantité de $\text{GaO}_{3/2}$ est toujours supérieure à la quantité de GeO_2 : $\text{GaO}_{\frac{3}{2}} \geq \text{GeO}_2$
- La quantité d'oxyde modificateur ne dépasse pas 31 mol% : $y \text{NaO}_{\frac{1}{2}} + z \text{BaO} \leq 31\%$
- Le domaine de variation des facteurs est pris pour rester environ à 10 mol%, afin d'éviter une trop grande variation de composition et sortir du domaine linéaire des réponses.

Les domaines d'étude du système GGNB sont donc fixés pour les domaines de variations introduits dans le Tableau V-22 :

	Min	Max
GaO_{3/2}	40	50
GeO₂	24	35
NaO_{1/2}	7	17
BaO	10	20

Tableau V-22: Bornes des domaines de variations des oxydes du système GGNB

III.3. Plan de mélanges du système $GaO_{3/2}$ - GeO_2 - $NaO_{1/2}$ - BaO .

De la même manière que pour le système GGN, le logiciel Design Expert permet de choisir le minimum de points expérimentaux du plan d'expériences répondant au critère d'optimal-D. Ces points permettent d'ajuster un modèle linéaire, en intégrant le point exploratoire réalisé précédemment (point 1 du Tableau V-22).

Pour la suite, les échantillons de verres seront appelés $Ga_wGe_xNa_yBa_z$, où w , x , y et z représentent respectivement les quantités d'oxyde de gallium, de germanium, de sodium et de baryum dans le verre (en pourcentage molaire). Les compositions de verres sélectionnées pour réaliser l'étude sont indiquées dans le Tableau V-23:

Composition des verres (mol%)					
	Nom de l'échantillon	$GaO_{3/2}$	GeO_2	$NaO_{1/2}$	BaO
1	$Ga_{48}Ge_{24}Na_{14}Ba_{14}$	48,3	24,1	13,8	13,8
2	$Ga_{50}Ge_{25}Na_7Ba_{18}$	50,0	25,0	7,1	17,9
3	$Ga_{42}Ge_{28}Na_{13}Ba_{17}$	42,0	28,0	13,0	17,0
4	$Ga_{40}Ge_{32}Na_{17}Ba_{11}$	40,0	32,4	17,0	10,6
5	$Ga_{45}Ge_{29}Na_{11}Ba_{14}$	44,9	29,3	11,4	14,4
6	$Ga_{45}Ge_{35}Na_{10}Ba_{10}$	45,0	35,0	10,0	10,0

Tableau V-23 : Compositions retenues pour l'étude du système vitreux GGNB

Les points de 1 à 5 ont des compositions telles que :

$y+z$ compris entre 25% et 30%, soit une moyenne autour de 27%, correspondant à un taux total en oxyde modificateur relativement constant.

Le domaine d'étude a une forme complexe au sein de la pyramide à base triangulaire du domaine de compositions correspondant au système quaternaire étudié ici. La Figure V-28 présente quelques plans de coupe de la pyramide montrant l'évolution de la forme du domaine d'étude, ainsi que le positionnement de quelques points du plan d'expériences se trouvant sur ces plans.

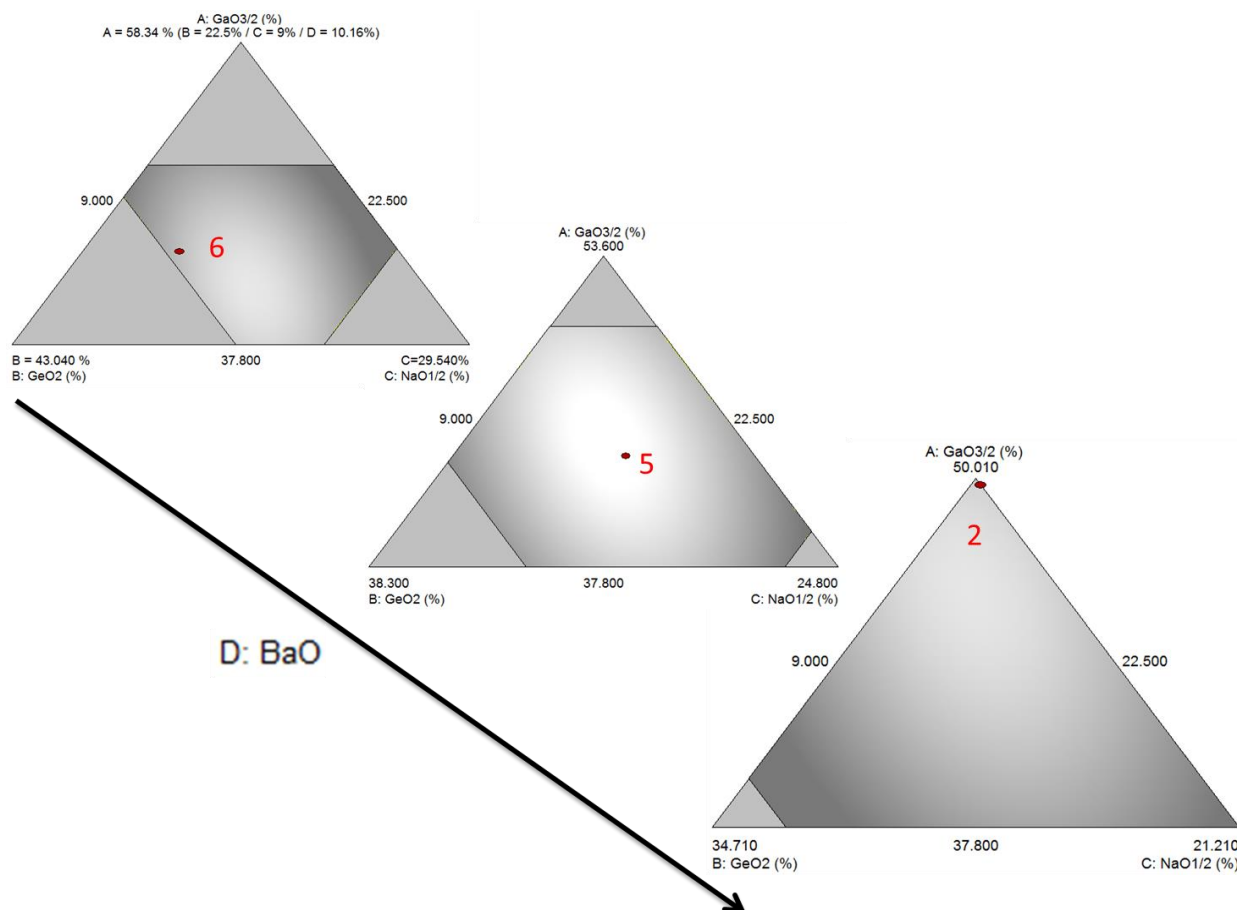


Figure V-28 : Domaine d'étude du système GGNB.

Les compositions réelles ont été mesurées grâce à l'utilisation de l'analyse par microsonde X. Les compositions expérimentales et théoriques de chaque échantillon de verre sont reportées dans le Tableau V-24.

		Composition théorique (mol%)				Composition réelle (mol%)			
	Nom de l'échantillon	GaO _{3/2}	GeO ₂	NaO _{1/2}	BaO	GaO _{3/2} (±2)	GeO ₂ (±2)	NaO _{1/2} (±2)	BaO (±2)
1	Ga ₄₈ Ge ₂₄ Na ₁₄ Ba ₁₄	48,3	24,1	13,8	13,8	47	26	13	14
2	Ga ₅₀ Ge ₂₅ Na ₇ Ba ₁₈	50	25	7,14	17,86	50	23	9	18
3	Ga ₄₂ Ge ₂₈ Na ₁₃ Ba ₁₇	42,03	27,9	13,04	17,03	40	29	14	17
4	Ga ₄₀ Ge ₃₂ Na ₁₇ Ba ₁₁	40	32,4	17	10,6	38	29	23	10
5	Ga ₄₅ Ge ₂₉ Na ₁₁ Ba ₁₄	44,9	29,3	11,4	14,4	43	27	15	15
6	Ga ₄₅ Ge ₃₅ Na ₁₀ Ba ₁₀	45	35	10	10	44	33	13	10

Tableau V-24: Compositions expérimentales et théoriques des verres du système GGNB.

Comme pour le système GGN, seules les compositions mesurées sont considérées pour étudier et modéliser la relation entre la structure et les propriétés des verres. Afin d'avoir une meilleure compréhension des comportements de ces verres de gallates, nous commencerons par réaliser une comparaison simple avec le système GGN, afin d'observer l'effet de l'ajout de l'oxyde de baryum dans la matrice. L'association de l'oxyde de baryum et de l'oxyde de sodium permet l'introduction d'une plus grande quantité d'oxyde de gallium dans la matrice vitreuse. De façon préliminaire, il peut être intéressant de commenter l'effet de l'introduction de l'oxyde de baryum au sein de la matrice vitreuse GGN vis-à-vis de la densité, des températures caractéristiques, des propriétés optiques, et de la structure locale par spectroscopies Raman et réflexion infrarouge.

III.4. Effet de l'introduction de l'oxyde du baryum sur la structure et les propriétés dans la matrice vitreuse

Afin de cerner la modification du réseau spécifique à l'introduction de baryum, on choisira de comparer les spectres de deux compositions pour lesquelles les pourcentages molaires en oxyde de germanium et en oxyde de gallium sont comparables. Dans la première composition du système GGN : $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{30}$; l'oxyde de baryum n'est pas présent. Dans la deuxième composition du système GGNB : $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$; 17 mol% de $\text{NaO}_{1/2}$ ont été substitué par BaO.

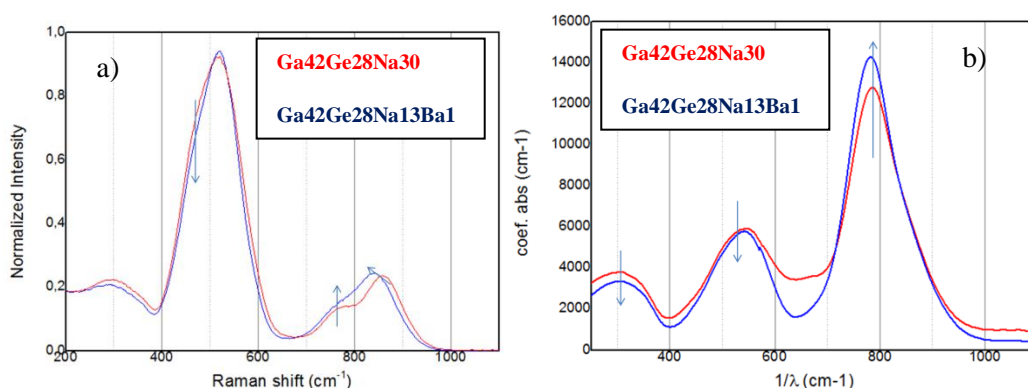


Figure V-29 : Comparaison des spectres Raman (a) et réflexion infrarouge (b) d'échantillons des systèmes GGN et GGNB.

Sur les spectres Raman (Figure V-29 a), le pic à 470 cm⁻¹ diminue lors de l'ajout du baryum dans la matrice vitreuse. Le pic à 870 cm⁻¹ se déplace vers les basses fréquences. Sur les spectres de réflexion infrarouge (Figure V-29 b), le pic à 790 cm⁻¹ augmente.

L'ajout du baryum agit principalement sur la quantité d'oxygènes pontants et non pontants. On observe ici que l'ajout de baryum modifie surtout l'environnement des oxygènes non pontants dans la structure vitreuse, en favorisant davantage la formation de sites Q³ avec une vibration vers 835 cm⁻¹.

Les différentes mesures thermiques, de densité, et d'indice de réfraction à 532 nm et 972 nm obtenues pour ces deux compositions sont comparées dans le Tableau V-25.

	Sans Baryum	Avec Baryum
	(Ga ₄₂ Ge ₂₈ Na ₃₀)	(Ga ₄₂ Ge ₂₈ Na ₁₃ Ba ₁₇)
Densité	3,93	4,51
Tg (°C)	620	642
Tx (°C)	740	800
Delta T (°C)	120	158
Indice (532 nm)	1,65	1,725
Indice (972 nm)	1,63	1,699

Tableau V-25 : Comparaison des propriétés de deux échantillons des systèmes GGN et GGNB

On note comme espéré une augmentation sensible de ΔT et des indices de réfraction avec le taux en baryum, ce qui est favorable au fibrage et améliore le potentiel en optique en termes de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité.

Les spectres de transmission ont également été étudiés. La Figure V-30 représente la fenêtre de transmission typique pour ces deux verres. Les bandes d'absorption autour de 3 μm dans les spectres sont dues à la présence des groupements hydroxyles dans les systèmes, tout comme les bandes d'absorption à 4,2 μm ¹⁶.

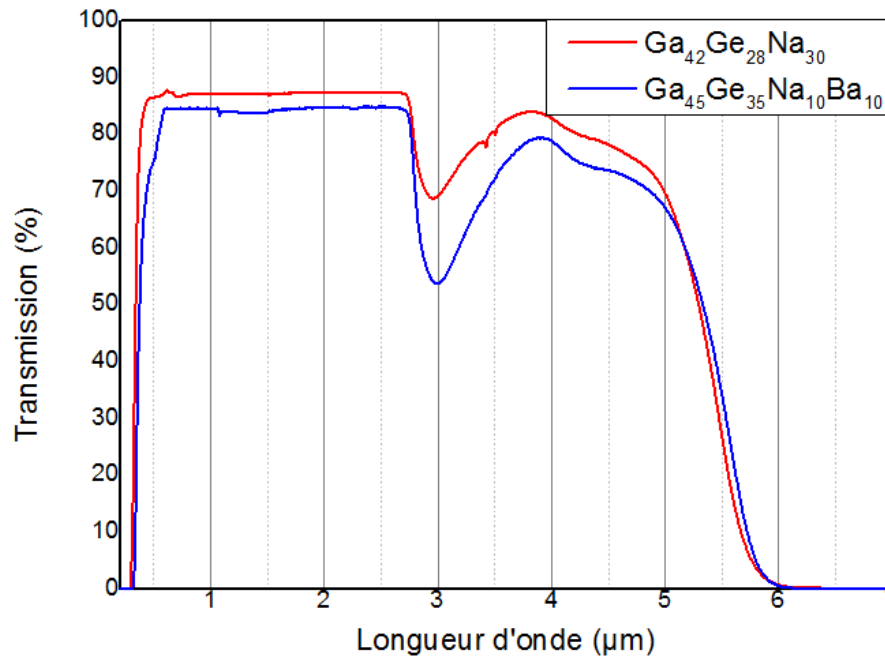


Figure V-30 : Comparaison de la fenêtre de transmission de deux échantillons des systèmes GGN et GGNB.

La substitution du sodium par le baryum a entraîné une diminution globale de la transmission dans la zone totalement transparente, liée au fait que les pertes de Fresnel sur les deux faces parallèles de l'échantillon ont augmenté avec l'indice de réfraction. D'autre part, la qualité de polissage de surface des verres entre aussi en compte dans la mesure. Il semble également que l'utilisation du carbonate de baryum comme constituant initial du mélange soit susceptible d'introduire davantage d'OH dans le verre lors de notre procédé d'élaboration. La coupure dans le proche IR n'est quant à elle pas ou peu modifiée.

III.5. Modélisation des propriétés du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$.

III.5.1. Résultats obtenus avec le plan d'expériences du système $\text{GaO}_{3/2}\text{-GeO}_2\text{-NaO}_{1/2}\text{-BaO}$.

Les propriétés physico-chimiques et optiques sont aussi étudiées pour tous les verres du système GGNB sélectionnés dans le plan d'expériences. Le Tableau V-26 donne les résultats des études des propriétés physico-chimiques. Le Tableau V-27 donne les valeurs des propriétés d'optique linéaire et non-linéaire des verres.

	Nom de l'échantillon	Densité (± 0.01)	Caractéristiques thermiques	
			Tg (°C) ($\pm 2^\circ\text{C}$)	ΔT (°C) ($\pm 5^\circ\text{C}$)
1	$\text{Ga}_{48}\text{Ge}_{24}\text{Na}_{14}\text{Ba}_{14}$	4,5	653	147
2	$\text{Ga}_{50}\text{Ge}_{25}\text{Na}_7\text{Ba}_{18}$	4,67	670	158
3	$\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$	4,51	642	145
4	$\text{Ga}_{40}\text{Ge}_{32}\text{Na}_{17}\text{Ba}_{11}$	4,33	630	146
5	$\text{Ga}_{45}\text{Ge}_{29}\text{Na}_{11}\text{Ba}_{14}$	4,52	650	130
6	$\text{Ga}_{45}\text{Ge}_{35}\text{Na}_{10}\text{Ba}_{10}$	4,47	654	97

Tableau V-26 : Valeurs des propriétés physico-chimiques du système GGNB.

Les densités des échantillons de verres GGNB sont comprises entre 4,32 et 4,68. La température de transition vitreuse (T_g) augmente de 630 à 670°C pour les échantillons de verre de GGNB. Le système vitreux avec baryum a des températures caractéristiques généralement plus élevées que celui sans baryum. Les stabilités thermiques (ΔT) sont comprises entre 97 et 158°C pour les échantillons de GGNB. De ce point de vue, la composition N°6 est moins intéressante pour le fibrage, ce qui nous amènera par la suite à raisonner plutôt sur la partie du domaine d'étude bien décrite par les 5 premiers points pour un taux total en oxyde modificateur autour de 27%.

	Nom de l'échantillon	ir (μm)	Indice de réfraction					X ⁽³⁾ (pm ² /V ²)
			532 nm	633 nm	972 nm	1308 nm	1538 nm	
1	Ga ₄₈ Ge ₂₄ Na ₁₄ Ba ₁₄	5,8	1,727	1,716	1,704	1,696	1,693	1172 (+/- 35)
2	Ga ₅₀ Ge ₂₅ Na ₇ Ba ₁₈	6,0	1,743	1,731	1,715	1,710	1,706	1352 (+/- 24)
3	Ga ₄₂ Ge ₂₈ Na ₁₃ Ba ₁₇	6,0	1,725	1,715	1,699	1,694	1,691	1311 (+/- 136)
4	Ga ₄₀ Ge ₃₂ Na ₁₇ Ba ₁₁	5,9	1,713	1,694	1,680	1,674	1,671	1359 (+/- 37)
5	Ga ₄₅ Ge ₂₉ Na ₁₁ Ba ₁₄	5,9	1,725	1,714	1,699	1,694	1,691	1313 (+/- 61)
6	Ga ₄₅ Ge ₃₅ Na ₁₀ Ba ₁₀	5,9	1,725	1,716	1,699	1,696	1,694	1363 (+/- 44)

Tableau V-27 : Valeurs des propriétés optiques du système GGNB.

Pour un coefficient d'absorption de 10 cm^{-1} , usuellement utilisé comme valeur pour définir la longueur d'onde de coupure dans les verres, les longueurs d'onde correspondantes tombent dans un petit domaine compris entre 5,7 et 6 μm dans la région infrarouge. Peu d'évolutions sont observées sur la coupure dans l'infrarouge avec une valeur moyenne de 5,9 μm. Cette propriété ne sera donc pas modélisée.

Les valeurs de susceptibilité d'ordre trois obtenues, d'environ $1300 \text{ pm}^2/\text{V}^2$, ne permettent également pas d'être modélisées au vu des incertitudes présentées. Cependant la comparaison de nos valeurs avec celle d'un verre de silice, dont la susceptibilité d'ordre 3 est d'environ $250 \text{ pm}^2/\text{V}^2$, permet d'affirmer que les verres du système GGNB ont une susceptibilité d'ordre 3 qui est 5 fois plus élevée que celle de la silice.

Les indices de réfraction des verres sont mesurés à 5 longueurs d'onde différentes : 532, 633, 972, 1308 et 1538 nm. Les mêmes tendances sont observées pour toutes les longueurs d'onde et la dispersion en fonction de la longueur d'onde est comparable pour les différentes compositions. Pour la modélisation des indices de réfraction, nous ne garderons donc que la longueur d'onde : 532 nm.

III.5.2. Modélisations linéaires des propriétés du système $GaO_{3/2}$ - GeO_2 - $NaO_{1/2}$ - BaO .

De la même façon que précédemment, les propriétés sont mises sous forme d'équations linéaires en facteurs réels. Pour chaque propriété, les équations obtenues sont les suivantes :

$$Densité = 0,051 \times GaO_{\frac{3}{2}} + 0,040 \times GeO_2 + 0,031 \times NaO_{\frac{1}{2}} + 0,052 \times BaO$$

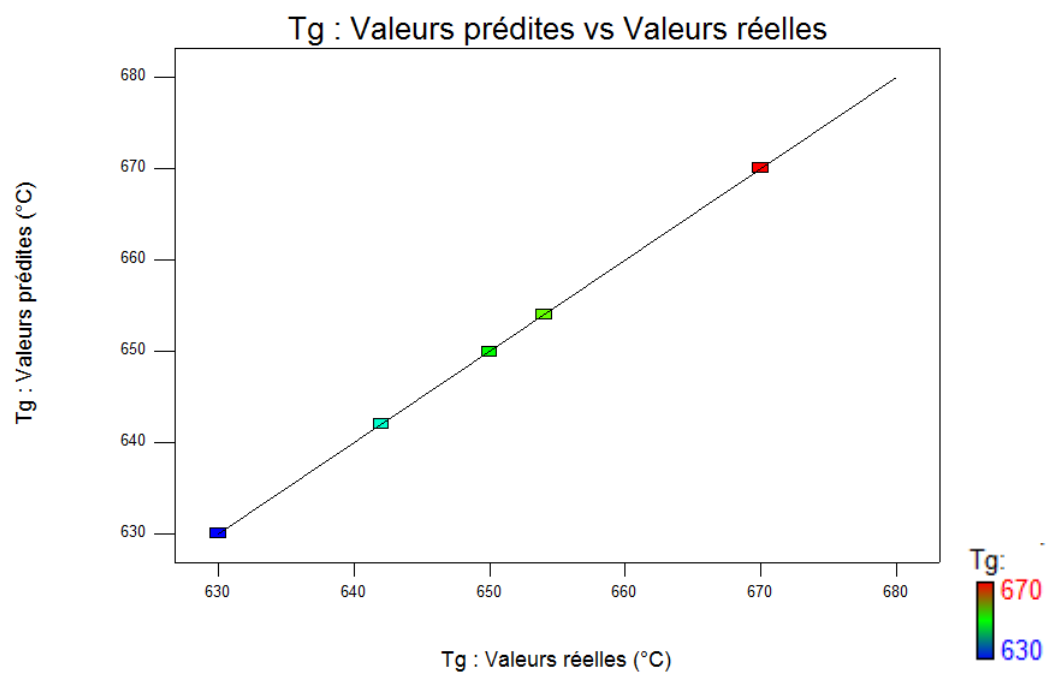
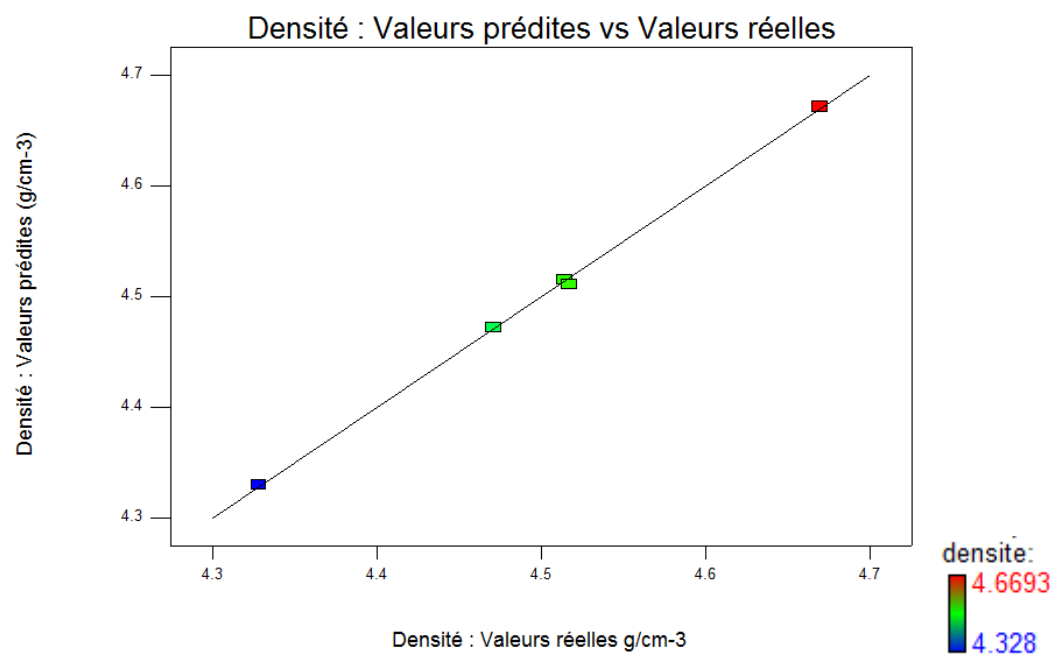
$$Tg = 8,06047 \times GaO_{\frac{3}{2}} + 5,600 \times GeO_2 + 4,673 \times NaO_{\frac{1}{2}} + 5,392 \times BaO$$

$$\Delta T = 5,34 \times GaO_{\frac{3}{2}} - 6,37 \times GeO_2 + 6,66 \times NaO_{\frac{1}{2}} - 2,04 \times BaO$$

$$Indice\ de\ réfraction = 0,018 \times GaO_{\frac{3}{2}} + 0,017 \times GeO_2 + 0,016 \times NaO_{\frac{1}{2}} + 0,018 \times BaO$$

Les modèles ajustent bien les données. En effet, il y a moins de 0,01% de risque que les modèles des densités, de la température de transition vitreuse et de l'indice de réfraction soient dues aux incertitudes expérimentales et 4,7% de risque pour la stabilité thermique. Les modèles permettent la détermination de la densité avec une déviation standard de 0,01 g.cm⁻³, de la température de transition vitreuse avec une déviation standard de 1 °C, de la stabilité thermique avec une déviation standard de 2 °C et de l'indice de réfraction avec une déviation standard de 2,694x10⁻³.

Une simple vérification graphique de l'ajustement des modèles permettant de comparer les valeurs prédites par le modèle et les valeurs réelles peuvent être visualisées sur la Figure V-31.



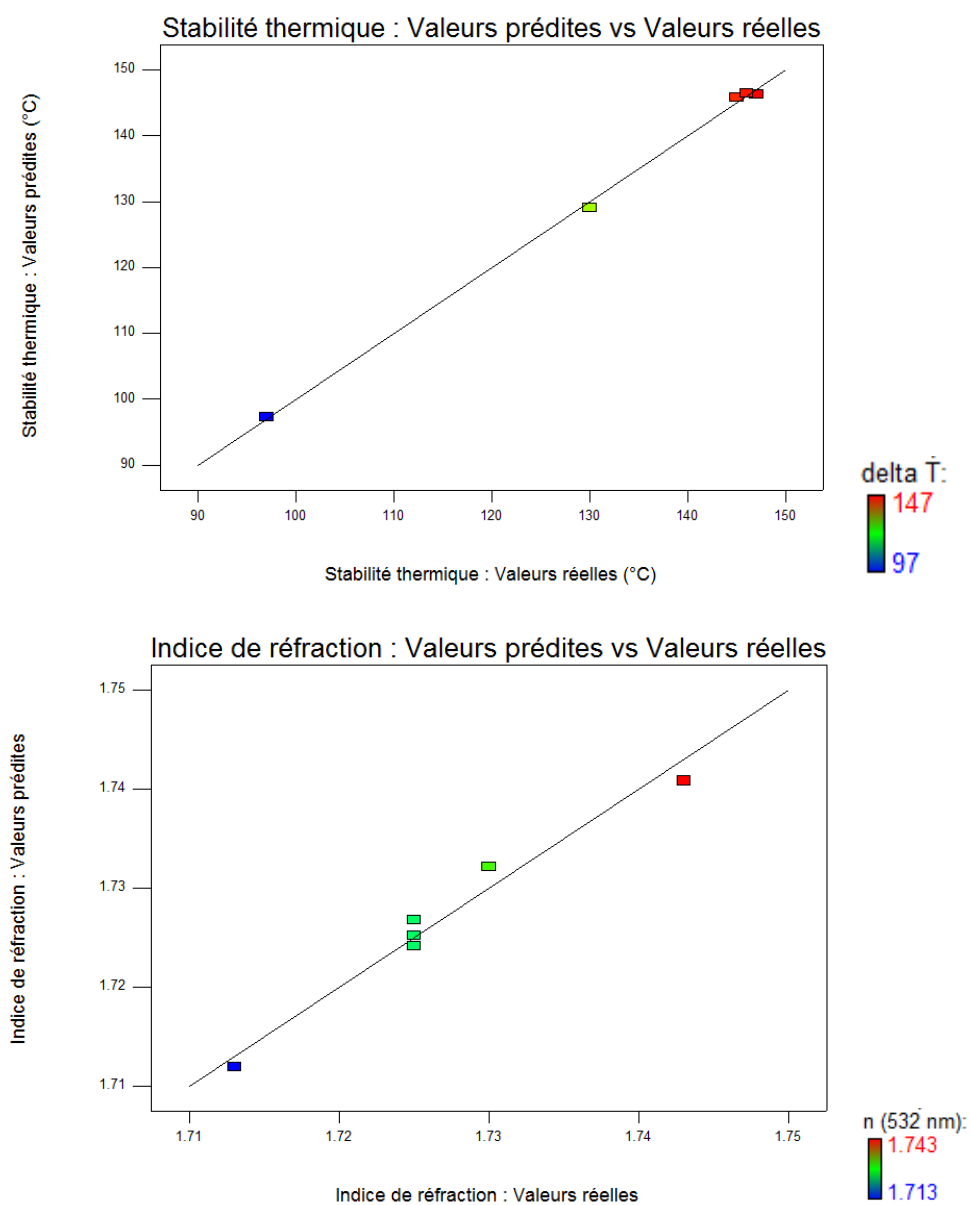


Figure V-31 : Comparaison des valeurs prédites par le modèle et des valeurs expérimentales.

III.5.3. Etude de la surface de réponse des propriétés en fonction de la composition

Les courbes de niveaux pour un système tel que celui-ci avec plus de trois composants sont plus difficilement interprétables. D'une manière générale les deux éléments les plus influents sur la densité sont les deux oxydes modificateurs.

On retrouve le fait que, à taux total comparables en oxydes modificateurs, la substitution de l'oxyde de gallium par l'oxyde de germanium dans la matrice vitreuse agit sur la température de transition vitreuse en l'augmentant. Cependant l'évolution de T_x est beaucoup plus complexe. La stabilité thermique de 158°C est très bonne pour la composition la plus riche en gallium.

A taux total en oxydes modificateurs comparables, la densité et l'indice de réfraction sont très fortement corrélés en priorité au pourcentage molaire en oxyde baryum.

III.5.4. Point optimal pour le fibrage

Suite à l'étude de ce système, on réalise une optimisation des compositions dans le but de cadrer avec les objectifs du projet : une composition compatible avec la mise en forme de fibre de verre avec :

- Une stabilité thermique $\Delta T > 120$ °C
- Un indice de réfraction aussi fort que possible

On donne aux deux premiers critères plus de poids pour la détermination de la composition ou de la zone de composition idéale. Une composition est déterminée comme pouvant correspondre aux attentes de propriétés, elle est présentée dans le Tableau V-28.

	GaO_{3/2}	GeO₂	NaO_{1/2}	BaO	n₍₅₃₂₎	Coupure IR	Stabilité thermique
7	49,552	22,735	9,000	18,712	1,744	5,98	147

Tableau V-28 : Compositions optimisées pour le système GGN

On s'aperçoit que cette composition est très proche de celle du point N°2 du plan d'expériences: Ga₅₀Ge₂₅Na₇Ba₁₈. A nouveau, les points de réponse optimaux sont sur les extrémités du domaine d'étude, points de choix pour la constitution des plans d'expériences pour des modèles linéaires.

III.6. Conclusion

Pour conclure, les compositions de germanogallates de sodium et baryum sont plus avantageuses que les compositions de germanogallates de sodium, car elles permettent surtout, pour un taux en oxyde modificateur aux alentours de 25 à 30%, l'introduction d'une plus grande quantité d'oxyde de gallium relativement à l'oxyde de germanium. De ce fait, toutes les propriétés ciblées ont pu être améliorées, c'est-à-dire une transmission dans le proche infrarouge avec une coupure proche de 6 μm , un indice de réfraction à 532 nm pointant jusqu'à 1,75 mais aussi une stabilité vis-à-vis de la cristallisation plus importante autour de 145°C.

L'utilisation du plan d'expériences apporte différents aspects. Dans un premier temps, il permet d'obtenir une modélisation des propriétés en fonction de la composition des verres. Dans un deuxième temps, il permet de définir une composition optimale théorique par rapport au cahier des charges défini pour cette étude. Dans un troisième temps, le plan d'expériences permet une étude complète de la zone de vitrification des systèmes GGN et GGNB dans les conditions de procédé utilisées, afin de se rapprocher de compositions idéales par rapport aux propriétés désirées.

Finalement, il permet aussi un gain de temps nécessaire à l'évaluation des conditions expérimentales idéales des procédés d'obtention du verre sous diverses formes, tout en gardant une bonne précision sur l'étude du système. En effet, la réalisation d'un mappage manuel sans plan d'expérience sur une telle zone de vitrification aurait mené à un grand nombre d'expériences. Dans le cadre du système GGN, le nombre d'expériences nécessaires peut être estimé à 15 expériences réussies à réaliser, contre les 8 que l'on a pu faire ici, pour pouvoir obtenir les mêmes informations. Ceci est encore plus vrai dans le cadre du système GGNB qui comporte quatre composants.

IV. Le fibrage des compositions des systèmes GGN et GGNB

Après avoir défini précédemment les compositions germanogallates les mieux adaptées au fibrage, ce chapitre est dédié après une section d'introduction aux fibres optiques, à la fabrication des préformes et au fibrage.

IV.1. Principe de fonctionnement d'une fibre optique

Une fibre optique est un guide d'onde cylindrique pouvant être constitué de polymère ou de verre composé généralement d'une zone centrale transparente de quelques micromètres de diamètre appelée: le cœur, entourée d'une zone dont l'indice est plus faible appelée : la gaine. La différence d'indice entre le cœur et le reste de la fibre est induite par des compositions différentes, généralement grâce à des constituants servant de dopants. Idéalement, une fibre optique possède une bande passante la plus large possible combinée à une atténuation du signal la plus faible possible¹⁷. La propagation de la lumière dans ces fibres optiques est régie par les lois de l'optique géométrique, qui sont décrites dans le chapitre 1.

IV.2. Méthodes d'obtention des fibres optiques

Différentes techniques de fabrication des fibres classiques sont exposées dans le paragraphe suivant. Le matériau utilisé pour la réalisation de fibre doit satisfaire à des exigences fondamentales telles que :

- une bonne transparence aux longueurs d'onde de travail ;
- des propriétés thermiques et mécaniques comparables pour les matériaux constituant le cœur et la gaine ;

- des indices de réfraction légèrement différents entre les matériaux de cœur et de gaine dans le cadre de fibre typique à saut d'indice ;
- la possibilité technique d'obtenir des fibres longues, minces et flexibles.

Deux catégories de matériaux répondent généralement à ces contraintes, les verres et les polymères. Les fibres de polymères sont plus simples de réalisation, mais compte tenu des exigences en termes de pertes, les fibres utilisées pour les applications télécom et l'optique non-linéaire sont des fibres à base de verre et en particulier de silice¹⁸. Pour un domaine spectral au-delà de deux microns, les fibres de silice n'étant plus transparentes, on peut utiliser des verres à base d'oxydes lourds (tellurites), de fluorures ou à base de chalcogénures¹⁹.

Dans tous les cas, les fibres s'obtiennent soit à partir d'une préforme, soit à partir du matériau fondu. Alors que l'utilisation de matériel déjà fondu nécessite d'utiliser diverses techniques pour manipuler les liquides (creuset percé), la préforme doit seulement présenter la même structure radiale d'indice de réfraction que celle souhaitée sur la fibre finie puisque cette dernière s'en déduira par une homothétie. Toutes les régions de la préforme ne nécessitent pas la même qualité optique car seule la partie centrale constituera le siège de la propagation (cœur et début de gaine optique)¹⁸.

Pour les fibres de verre, les méthodes de fabrication les plus utilisées sont: l'empilement de capillaires (en anglais Stack and Draw) pour les fibres micro-structurées, pour les fibres doubles indices on retrouve la technique du double creuset (Double Crucible en anglais) et la technique MCVD (« Modified Chemical Vapor Deposition »). Dans le cadre de fibre mono-indice, on peut obtenir des barreaux de verre préparés via l'utilisation d'un moule.

IV.3. Réalisation de la préforme destinée à une fibre classique - barreau

La préforme est un barreau (par exemple en silice) de plusieurs dizaines de centimètres de longueur et quelques centimètres de diamètre.

La technique d'élaboration de préformes la plus répandue pour les fibres optiques est le procédé MCVD (« Modified Chemical Vapor Deposition »)^{20,21}, qui est une méthode dite interne. Ce processus de fabrication de préforme se fait en deux étapes distinctes qui sont le dépôt puis le rétreint. La réalisation d'une préforme s'effectue à partir d'un tube de silice de haute pureté. Celui-ci est monté sur un tour verrier, puis mis en rotation. Ce tube constituera la gaine de la fibre. A l'une des extrémités du tube, on injecte un mélange gazeux constitué d'halogénures et d'oxygène et on chauffe à haute température (1400°C à 1600°C) au moyen d'un chalumeau oxyhydrique qui se déplace le long du tube, à la vitesse de quelques dizaines de centimètres à la minute, permettant d'activer la réaction d'oxydation des halogénures. L'opération donne lieu à la formation et au dépôt de suie de silice par couches successives de 5 à 10 µm d'épaisseur. Au passage du chalumeau sur les suies, le dépôt est vitrifié¹⁸. Une fois le dépôt terminé, on stoppe l'injection de gaz (Figure V-32). Un trou central subsiste à l'intérieur de la préforme. On augmente donc la température de chauffage jusqu'à atteindre la température de 1800°C, ce qui provoque un ramollissement de la silice suffisant pour permettre un rétreint homogène, grâce aux forces dues aux tensions superficielles.

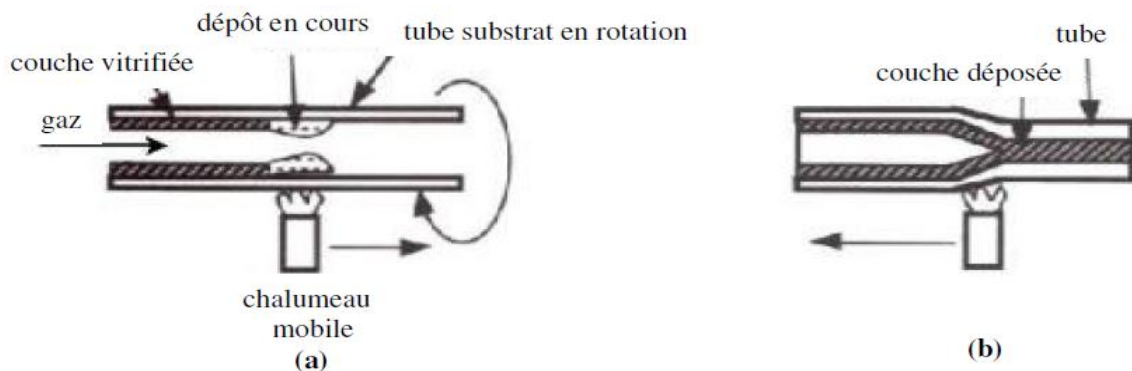


Figure V-32 : Fabrication de préforme par le procédé MCVD a) Dépôt b) rétreint²²

Il existe néanmoins d'autres méthodes internes comme la PCVD (Plasma Chemical Vapor Deposition) ou la SPCVD (Surface Plasma Chemical Vapor Deposition). Mais aussi des méthodes externes comme la VAD (Vapor Axial Deposition).

D'autres techniques plus mécaniques sont envisageables. Ces techniques permettent entre autre de réaliser des géométries de cœur des fibres spécifiques, on parle de fibres optiques micro-structurées. Trois techniques sont à mentionner : l'empilement de capillaires, l'extrusion et le perçage.

La technique d'empilement de capillaires (Stack and Draw) est la plus répandue. Elle consiste simplement à fibrer un tube de verre pour former des capillaires, puis ces derniers sont placés côté à côté dans un autre tube suivant un arrangement spécifique (le plus souvent hexagonal) autour du cœur. La préforme est alors prête à être fibrée²³.

L'extrusion est une technique réservée aux matériaux à basse T_g ou aux verres qui ont une forte tendance à cristalliser. En effet, l'extrusion possède l'avantage de pouvoir être réalisée à plus basse température que le fibrage, la température d'extrusion correspondant à une viscosité comprise entre 10^9 et 10^7 Poises. Pour ce procédé, le verre est porté au-dessus de sa température de ramollissement, et est mis sous pression pour le contraindre à traverser un moule (dye) possédant la géométrie voulue.

Finalement, la technique du perçage des préformes consiste à percer le verre. Ce processus est suivi par ordinateur pour une meilleure précision et un fluide de refroidissement est utilisé pour éviter l'éventuelle fusion du matériau causée par les frottements forêt-matériaux. Le perçage est généralement suivi par un polissage des trous, puisque les pertes des fibres dépendent de la qualité intérieure des trous. La particularité qu'offre cette méthode est la diversité des géométries réalisables vis-à-vis de ce que permettent les techniques décrites précédemment, mais cette technique est limitée aux matériaux relativement mous.

IV.4. *Elaboration des fibres sur tour de fibrage*

L'étirage de fibres de verre est régi par l'action de la gravité ou par une tension mécanique sur un barreau de verre suspendu verticalement et suffisamment ramolli pour pouvoir s'étirer. D'où la nécessité d'avoir une source de chaleur pour déformer suffisamment le verre et de disposer d'assez de hauteur pour faire varier les vitesses de fabrication, ce qui est faisable à l'aide d'une tour de fibrage. La Figure V-33 représente les différents éléments constituant une tour de fibrage :

- Le système de translation de la préforme permettant un déplacement vertical contrôlé de la préforme.
- Un flux de gaz neutre, pour empêcher toute interaction du verre chaud avec l'air.
- Un four à résistance chauffante, spécialement conçu pour créer une zone de chauffe très localisée.
- Le mesureur de diamètre permettant l'observation instantanée de l'évolution du diamètre de la fibre.
- Le tensiomètre indiquant la tension exercée par la fibre sur la poulie, soit la tension mécanique subie par la fibre.
- Un tambour permettant l'étirage de la fibre et le stockage.

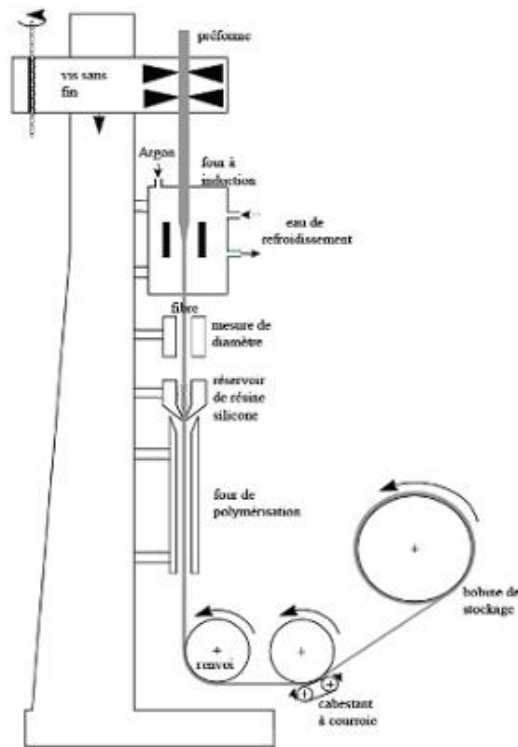


Figure V-33: Schéma d'une tour de fibrage.

La préforme est maintenue verticalement dans l'enceinte de fibrage à l'aide d'une pince. Sa position est ajustée de manière à ce que son extrémité inférieure se trouve au centre du four annulaire. L'enceinte de fibrage est balayée pendant plusieurs heures avant le chauffage, par un flux d'azote (ou d'hélium) afin d'éliminer les traces d'humidité présentes dans l'enceinte et sur la préforme. Ce flux est maintenu tout au long de la procédure de fibrage, pour éviter d'éventuelles oxydations ou des réactions avec l'eau atmosphérique, au niveau de la surface du barreau. Les autres rôles de ce flux de gaz sont la conservation d'une température homogène autour de la préforme, ainsi que la protection de l'élément chauffant en graphite vis-à-vis de l'oxydation.

L'augmentation de la température jusqu'à la température de ramollissement du verre ($T > T_g$) provoque la formation d'une goutte de verre à l'extrémité de la préforme. Sous l'effet de la gravité, la goutte tombe et amorce le fibrage en entraînant avec elle une fibre de verre, fixée par la suite sur le tambour d'enroulement.

Le diamètre de la fibre sera contrôlé par deux paramètres :

- la vitesse de descente de la préforme : en augmentant la vitesse de la descente dans le four, on augmente l'apport de matière dans le four et donc le diamètre de la fibre et vice-versa.
- la vitesse d'enroulement du tambour : en augmentant la vitesse de rotation du tambour, on diminue le diamètre de la fibre et vice-versa.

IV.5. Fibrage via double creuset.

Avec cette méthode, une paire de creusets en platine dont l'un est placé à l'intérieur de l'autre contiennent chacun les matériaux nécessaires à la réalisation respective du cœur et de la gaine de la fibre. ²⁴ L'intérêt de cette méthode est que ce fibrage se réalise à partir du verre déjà fondu ²⁵, ce qui permet de diminuer le risque de cristallisation de matériaux dont la stabilité thermique serait trop basse.

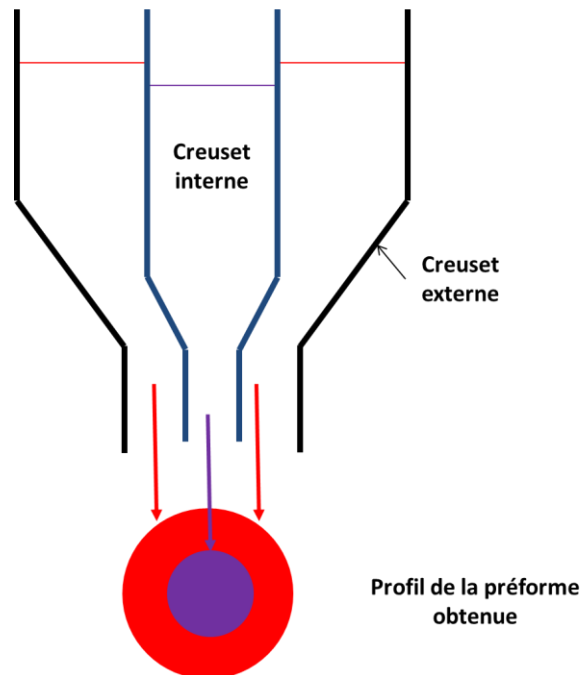


Figure V-34 : Schéma du principe du double creuset.

IV.6. Expérimentations

IV.6.1. Matrices vitreuses testées

En premier lieu la composition centrale du système GGN a été testée pour l'élaboration de la préforme puis le fibrage en tant que composition exploratoire pour cette technique. Puis en fin d'étude des plans de mélanges du système GGNB, on a choisi de tester la faisabilité pour le fibrage d'une composition proche de l'optimum. Cette composition s'est cependant révélée impossible à élaborer en tant que préforme due à une viscosité importante et une température de fusion trop élevée. L'ajout d'une condition de possibilité de réalisation de la préforme a été nécessaire pour l'optimisation du plan

d'expérience. Ainsi, la composition choisie est un compromis admettant un indice de réfraction légèrement plus bas, mais surtout une température de transition plus basse tout en gardant une stabilité thermique idéale. En réalisant une nouvelle optimisation des résultats du plan d'expériences avec ce paramètre supplémentaire, deux compositions ressortent comme idéales : La composition déjà obtenue précédemment qui est toujours considéré comme la meilleure, mais aussi une deuxième composition, dont le numéro attribuée est le 8 (voir Tableau V-29).

	GaO _{3/2} (mol%)	GeO ₂ (mol%)	NaO _{1/2} (mol%)	BaO (mol%)	T _g (°C)	ΔT (°C)	n à 532 nm	Coupure infrarouge (μm)
7	49,7	22,5	9,0	18,8	670	148	1,741	5,9
8	42,1	25,7	13,2	19,0	647	144	1,730	5,9

Tableau V-29 : Compositions optimisées avec les nouvelles conditions pour le système GGNB

Ainsi, la composition proche du point optimal qui sera finalement testées pour le fibrage des systèmes GGNB est présentée dans le Tableau V-30.

Composition des verres (mol%)				
Nom de l'échantillon	GaO _{3/2}	GeO ₂	NaO _{1/2}	BaO
Ga₃₃Ge₃₃Na₃₃	33,33	33,33	33,33	0
Ga₄₂Ge₂₈Na₁₃Ba₁₇	42,03	27,9	13,04	17,03

Tableau V-30 : Compositions des verres testés pour le fibrage des systèmes GGN et GGNB

Afin de tester les capacités des verres à pouvoir être étirés, des tests d'étirage par gravité sont réalisés sur le verre **Ga₄₂Ge₂₈Na₁₃Ba₁₇**. Pour ce faire, le mélange vitreux est porté à fusion, puis une goutte du liquide tombe par gravité sur une hauteur d'environ 2 mètres.

Ce test est concluant pour la composition **Ga₄₂Ge₂₈Na₁₃Ba₁₇** et nous permet d'obtenir des fibres de verres transparentes et atteignant facilement une longueur de 1,50 mètres.

D'autre part, ces fibres obtenues présentent un bel état de surface sans défauts. L'état de surface a été observé par microscopie optique en champ clair, puis en champ sombre, comme présenté dans la Figure V-35:

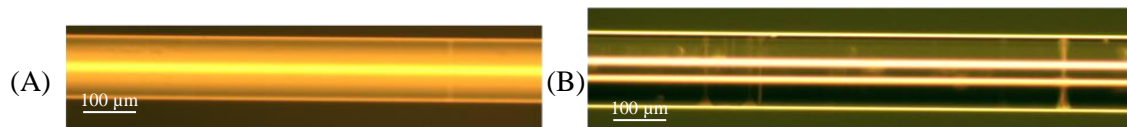


Figure V-35 : Observation par microscopie à champs clair (a) et à champs sombre (b) des fibres obtenues par gravité. (x 10)

Des caractérisations de pertes optiques ont été réalisées à 1064 nm. Après clivage au diamant des deux extrémités de notre fibre de 120 cm, le faisceau lumineux est injecté dans la fibre. Le diamètre de la fibre à l'entrée du faisceau lumineux est de l'ordre de 50 μm, alors que l'autre extrémité de la fibre possède un diamètre de 170 μm.

L'atténuation est obtenue par la mesure de la puissance en milliwatt en sortie de fibre pour différentes longueurs de fibre selon l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{10}{L} \times \log \left(\frac{P_e}{P_s} \right)$$

Avec α : la valeur d'atténuation de la fibre, L la longueur de la fibre, et P_e et P_s les valeurs de puissance à l'entrée et à la sortie de la fibre.

On obtient une valeur d'atténuation de 5 dB/m à 1064 nm.

Les pertes sont conséquentes, en effet la réalisation de fibre mono-indice par gravité ne permet pas de contrôler les paramètres de la fabrication. De plus, le fait que la fibre soit mono-indice avec un fort saut d'indice entre l'air et le verre implique une propagation peu optimale.

Fort de ce résultat, l'élaboration de préformes a été entreprise.

IV.6.2.Méthode de fibrage – via tour

IV.6.2.a. Préparation des préformes

Dans un premier temps, il est nécessaire d'obtenir des préformes. La fabrication des barreaux de verres nécessite de définir les paramètres de fabrication du verre et l'utilisation d'un moule qui permettent l'obtention d'un barreau avec le moins de défauts possibles comme la présence de bulles d'air.

Pour cela, différents tests sur la formation de ces barreaux de verre sont réalisés. Les compositions germanogallates sont des mélanges dont la viscosité augmente rapidement avec la diminution de la température. Il est donc plus aisé d'obtenir des préformes régulières en augmentant la température du four d'une cinquantaine de degrés une dizaine de minutes avant la coulée du verre dans le moule. Un schéma des conditions de températures est présenté dans la Figure V-36.

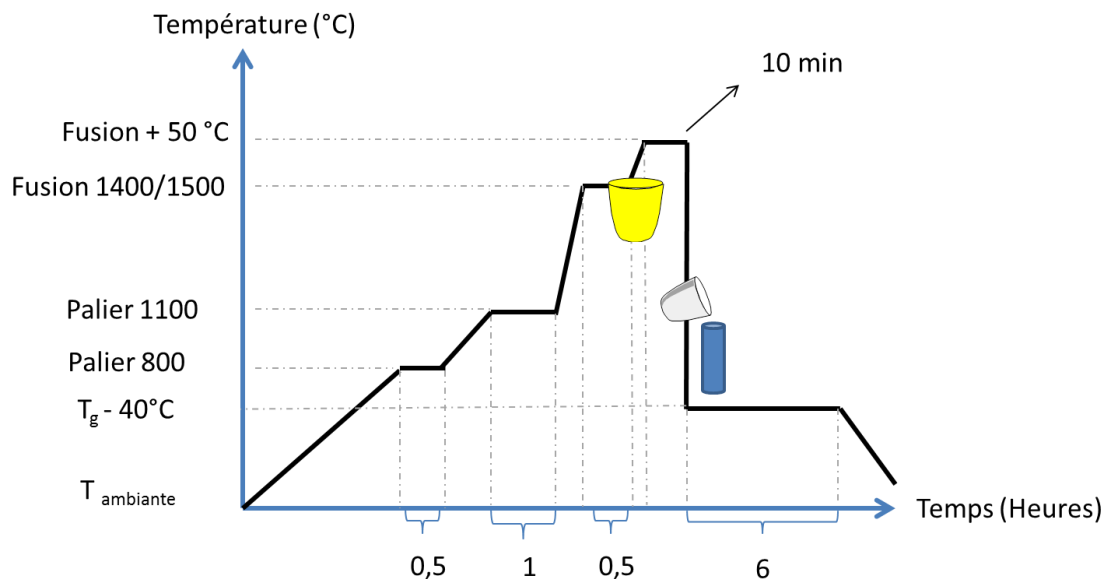


Figure V-36 : Schématisation du processus utilisé pour l'obtention de préforme de verre

D'autre part, le moule mérite lui aussi une grande attention. Tout d'abord, le choix du matériau est important au vu des températures de recuit des germanogallates avoisinant les 600°C. Le moule utilisé est un moule cylindrique en acier inoxydable (Figure V-37).



Figure V-37 : Moule cylindrique utilisé pour la formation des préformes

Il est nécessaire que les surfaces du moule soient propres et avec le moins de défauts possibles pour éviter la présence de défauts sur le barreau de verre. Une étape de polissage et de nettoyage du moule est donc nécessaire. Il est aussi essentiel de préchauffer le moule pendant un temps minimum avant de couler le verre à l'intérieur afin de permettre au moule de chauffer du fait de son inertie thermique. Cette étape permet d'éviter que le verre ne se brise du fait de chocs thermiques. Cependant, il est aussi important de ne pas laisser pendant un temps trop long le moule à préchauffer, afin d'éviter que le verre ne colle au moule. Après plusieurs tests, un préchauffage de 20 minutes à température de recuit semble le plus adéquat.

En optimisant tous ces paramètres, il a été possible d'obtenir des barreaux de verres germanogallates de bonne qualité optique. Ces barreaux de verre obtenus mesurent 10 cm de long pour 1 cm de diamètre (Figure V-38).



Figure V-38 : Barreaux de verres des systèmes GGN et GGNB

Cette méthode a été utilisée pour les deux compositions testées.

IV.6.2.b. *Etirement de préformes sans polissage mécanique*

Dans le cas des germanogallates de sodium, il n'a pas été possible d'obtenir des fibres de verres. En effet, la préforme tend à cristalliser avant même que la température soit assez élevée pour obtenir la température nécessaire au ramollissement de la composition.

Dans le cas du germanogallate de sodium et baryum, la formation de fibre de verre s'avère possible. Divers paramètres sont testés sur les verres. Finalement, les paramètres de fibrage les plus adéquats sont une température du four d'environ 850 °C avec une atmosphère contrôlée d'azote. La préforme est mise dans le four quand celui-ci a déjà atteint la température de fibrage afin d'avoir la vitesse de montée en température la plus rapide possible. Cependant, la surface de la fibre obtenue présente des zones cristallisées, comme observées par microscopie à champ clair et champ sombre (voir Figure V-39).

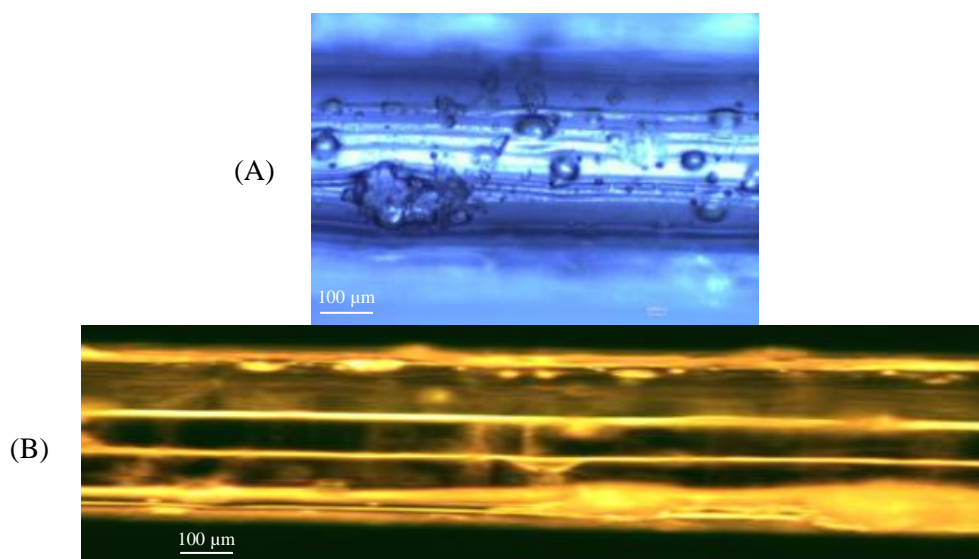


Figure V-39 : Surface des fibres GGNB observées par microscopie en champs clair (a) et en champs sombre (b) (x10)

Il n'a pas été possible d'identifier les phases cristallisées, que ce soit pour le système GGN ou GGNB. Elles correspondent vraisemblablement à des mélanges de phases.

IV.6.2.c. *Etirement de préformes avec polissage mécanique*

Pour éviter la cristallisation du verre lors du fibrage, les préformes sont polies. Il existe différents types de polissage : les polissages chimiques qui utilisent des solutions acides ou basiques dans le but d'attaquer légèrement la surface et les polissages mécaniques.

Afin d'obtenir un polissage optique de barreaux de verre, il a été nécessaire de mettre en place une polisseuse dédiée (Figure V-40).

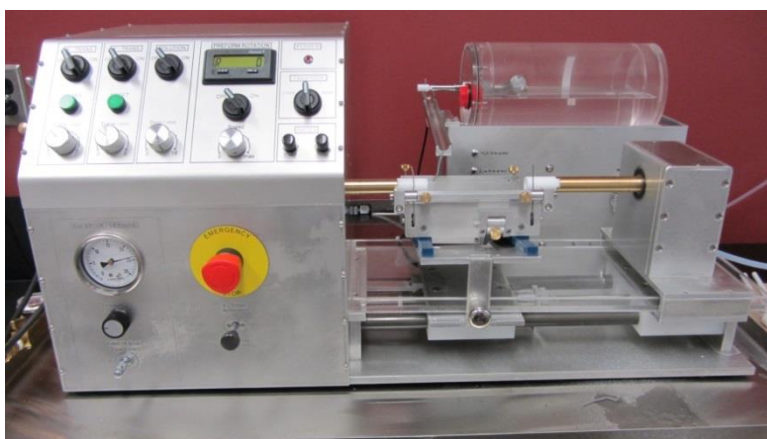


Figure V-40 : Photo de la polisseuse montée pour le polissage de préforme

La vitesse de rotation de la préforme est réglée pour avoir une rotation de 325 tours par minutes. La vitesse de déplacement de tapis abrasif est réglée pour obtenir 1,25 translation par minutes sur la longueur du papier. Des tapis abrasifs de tailles de grains différents sont utilisés tout comme des suspensions d'oxyde de cérium ou diamantées, afin d'obtenir une surface avec le moins de défauts possible.

Des barreaux de verres germanogallates de sodium et baryum sont testés pour l'obtention de fibres après polissage.

Lors de l'étirement des préformes, des fibres de plusieurs mètres sont obtenues. La surface des fibres évolue cependant en fonction du temps de fibrage. En effet, durant les premières minutes du fibrage, des fibres d'un diamètre d'environ 200 μm ont un bon état de surface, puis la surface se dégrade, avant que la totalité de la surface de la fibre soit partiellement cristallisée, voir dans la Figure V-41.

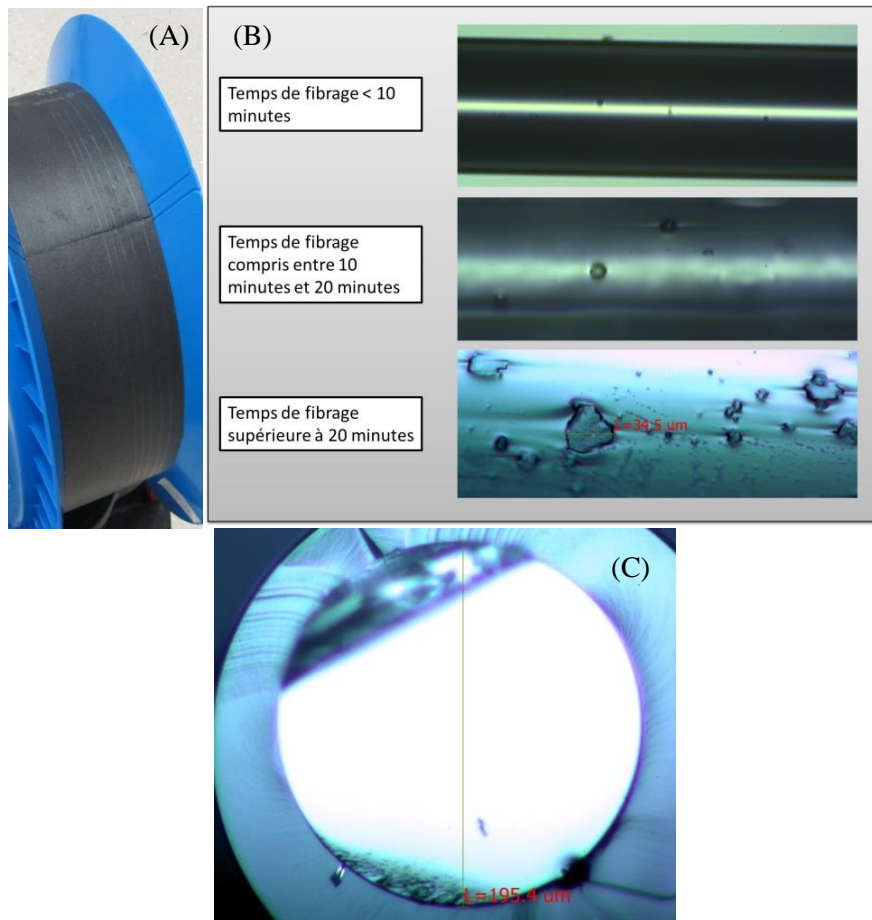


Figure V-41 : (a) Photo de la fibre obtenue roulée. (b) Dégradation de la fibre en fonction du temps de fibrage (x10). (c) Coupe transversale de la fibre avec un temps de fibrage < 10 minutes et dépôt d'acrylique (x20).

Les cristaux présents à la surface des fibres sont aussi présents en quantités sur le « nez » de la préforme restant après fibrage. Le reste de la préforme ne présente pas de cristallisation.

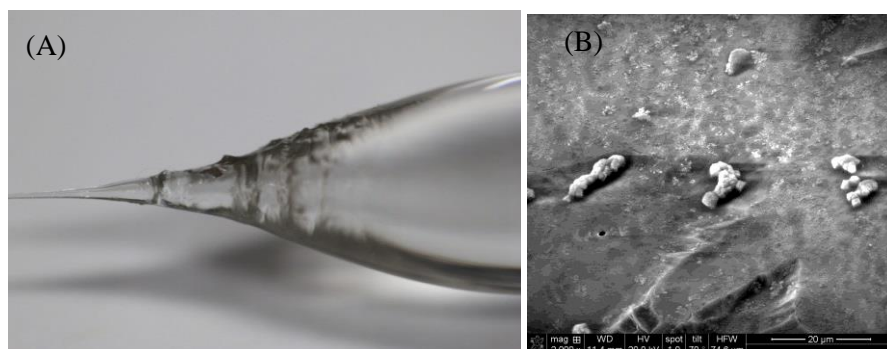


Figure V-42 : (a) Nez de la préforme. (b) Cristallisation observée à la surface du nez de la préforme

IV.7. Conclusion sur la formation de fibre

Des préformes de verre de composition $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$ ont été obtenues après optimisation du processus d'élaboration et de la méthode de polissage.

Plusieurs dizaines de mètres d'une fibre mono-indice ont été étirés, démontrant la faisabilité de la technique de fibrage pour cette composition. Une cristallisation de surface se produit après quelques minutes de tirage. La nature des phases cristallines n'a pas pu être identifiée. Cependant les paramètres de fibrage peuvent être encore optimisés en diminuant la zone de chauffe du nez de la préforme par exemple ou bien par un ajustement de composition après détermination de la nature des phases cristallines.

Conclusion

Ce chapitre a permis de valider l'utilisation de la méthodologie expérimentale appliquée au plan d'expériences pour des mélanges avec contraintes dans les systèmes $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$. Cette approche a conduit à la définition de compositions optimisées pour les conditions de fibrage et possédant un domaine de transparence étendu dans l'infrarouge et un indice de réfraction élevé.

Les compositions de germanogallates de sodium et baryum sont plus avantageuses que les compositions de germanogallates de sodium, car elles permettent surtout, pour un taux en oxyde modificateur aux alentours de 25 à 30%, l'introduction d'une plus grande quantité d'oxyde de gallium relativement à l'oxyde de germanium. De ce fait toutes les propriétés ciblées ont pu être améliorées, c'est-à-dire une transmission dans le proche infrarouge avec une coupure proche de 6 μm , un indice de réfraction à 532 nm de 1,75 mais aussi une stabilité vis-à-vis de la cristallisation plus importante autour de 145°C.

Les compositions $\text{Ga}_{50}\text{Ge}_{25}\text{Na}_7\text{Ba}_{18}$ et $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$ ont été définies comme optimales dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$ par l'analyse de la réponse déduite du plan de mélange. La fabrication d'une préforme a nécessité d'utiliser la composition de formulation **$\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$** dont les caractéristiques thermiques et optiques restent bonnes avec une température de préparation compatible avec le four de synthèse et les moules.

L'étirage de fibre mono-indice a été réalisé avec succès sur plusieurs mètres. Il reste à optimiser les paramètres du procédé ou la composition afin d'éliminer les problèmes de cristallisation de surface survenant après 20 minutes de fibrage.

Références

- (1) Goupy, J.: *Plans d'expériences : les mélanges.*; Dunod, 2001.
- (2) Xivillé, N. R.; Lorente, L. T.; Kordikowski, A.: MDSC parameter optimization for the determination of glass transitions using a Design of Experiments approach. *International Journal of Pharmaceutics* **2012**, 422, 271-279.
- (3) Mugoni, C.; Montorsi, M.; Siligardi, C.; Andreola, F.; Lancellotti, I.; Bernardo, E.; Barbieri, L.: Design of glass foams with low environmental impact. *Ceramics International*.
- (4) Breshears, J. D.; Chavis, J. W.; Meredith, W. A.; Woodruff, D. P.: Glass structure and method of making the same. Google Patents, 2007.
- (5) Chen, S.-H.; Chang, C.-S.; Wang, H.-Y.; Huang, W.-L.: Mixture design of high performance recycled liquid crystal glasses concrete (HPGC). *Construction and Building Materials* **2011**, 25, 3886-3892.
- (6) Stat-Ease: Design-Expert ® Software Version 9. 2014.
- (7) Kamiya, K.; Yoko, T.; Hashimoto, Y.; Sakka, S.: Crystallization behavior of $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ glasses and melts with x of 0 to 0.30. *Materials Research Bulletin* **1988**, 23, 363-369.
- (8) Higby, P. L.; Aggarwal, I. D.: Properties of barium gallium germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 163, 303-308.
- (9) Henderson, G. S.; Soltay, L. G.; Wang, H. M.: Q speciation in alkali germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, 356, 2480-2485.
- (10) Furukawa, T.; White, W.: Raman spectroscopic investigation of the structure and crystallization of binary alkali germanate glasses. *J Mater Sci* **1980**, 15, 1648-1662.
- (11) McKeown, D. M.; Merzbacher, C. I.: Raman spectroscopic studies of $\text{BaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 183, 61-72.
- (12) Hwa, L.-G.; Shiau, J.-G.; Szu, S.-P.: Polarized Raman scattering in lanthanum gallogermanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 249, 55-61.
- (13) Hwa, L.-G.; Chang, Y.-R.; Szu, S.-P.: Optical and physical properties of lanthanum gallogermanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 231, 222-226.
- (14) Merzbacher, C. I.: Infrared reflectance of barium gallogermanate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **1992**, 33, 233-238.
- (15) Merzbacher, C. I.; McKeown, D. A.: X-ray absorption studies of Ge and Ga environments in $\text{BaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 162, 81-100.
- (16) Guéry, G.: Elaboration et optimisation de verres tellurites pour des applications de gain Raman. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- (17) Elliott, B.; Gilmore, M.: 2 - Optical fiber theory. In *Fiber Optic Cabling (Second Edition)*; Elliott, B., Gilmore, M., Eds.; Newnes: Oxford, 2002; pp 11-53.
- (18) Auteurs et Experts, E. T. I.: [Archives] Electronique. In *Base documentaire*; Editions T.I., 2014; Vol. tiaea.
- (19) Sanghera, J. S.; Aggarwal, I. D.: Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 256-257, 6-16.
- (20) Pal, M.; Sen, R.; Paul, M. C.; Bhadra, S. K.; Chatterjee, S.; Ghosal, D.; Dasgupta, K.: Investigation of the deposition of porous layers by the MCVD method for the preparation of rare-earth doped cores of optical fibres. *Optics Communications* **2005**, 254, 88-95.
- (21) Sekiya, E. H.; Barua, P.; Saito, K.; Ikushima, A. J.: Fabrication of Yb-doped silica glass through the modification of MCVD process. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, 354, 4737-4742.

- (22) El Amraoui, M.: *Fibres Optiques Microstructurées Chalcogénures Fortement Non Linéaires à base de As₂S₃: vers de Nouvelles Sources Supercontinuum Infrarouges*. Université de Bourgogne, 2012.
- (23) Chilcce, E. F.; Cordeiro, C. M. B.; Barbosa, L. C.; Brito Cruz, C. H.: Tellurite photonic crystal fiber made by a stack-and-draw technique. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, 3423-3428.
- (24) *Understanding optical communications*; IBM Redbooks, 1998.
- (25) Barton, J.; Guillemet, C.: *Le verre: Science et technologie*, 2005.

Conclusion Générale

Ce travail de thèse avait pour objectif de fabriquer et de caractériser des verres d'oxydes contenant de l'oxyde de gallium pour des applications dans le proche infrarouge. Les verres à base d'oxyde de gallium n'ont pas été largement étudiés bien que cet oxyde présente un intérêt important en raison de sa transparence qui va de l'ultraviolet jusqu'au moyen infrarouge et de sa forte polarisabilité et hyperpolarisabilité.

Deux objectifs ont été menés de front :

- L'introduction d'oxyde de gallium dans une matrice phosphate, l'étude structurale et la mise en forme des matériaux par inscription laser pour des applications dans le proche infrarouge.
- La recherche d'une matrice vitreuse riche en oxyde de gallium avec une transmittance étendue dans l'infrarouge adaptée à la technique de fibrage.

Le premier chapitre du manuscrit a permis de rappeler les notions de base sur les verres oxydes pour la photonique et sur leurs propriétés optiques. Le deuxième chapitre a été consacré à l'étude bibliographique de verres contenant de l'oxyde de gallium. Le troisième chapitre reprend les aspects théorique et technique des principales techniques expérimentales utilisées.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude de verres gallophosphates dans le domaine de composition $(1-x) \text{NaPO}_3 - x \text{Ga}_2\text{O}_3$ avec x compris 0 et 0.3. Dans ce système vitreux, l'augmentation de la concentration de Ga_2O_3 mène à une augmentation de la densité des verres, de l'indice de réfraction linéaire, de la susceptibilité d'ordre 3 et de la température de transition vitreuse. L'étude structurale distingue trois rôles distincts pour les cations de gallium. Pour les plus faibles concentrations ($< 15 \text{ mol\% Ga}_2\text{O}_3$), le gallium entre dans le réseau presque entièrement en sites octaédriques et augmente la dimensionnalité et la force du réseau. Une fois que ces sites de coordination sont saturés, l'excès de gallium remplace les phosphores dans les chaînes, adoptant une géométrie de coordination 4 et introduit une connectivité additionnelle aux chaînes. Pour les fortes concentrations en oxyde de gallium ($> 22 \text{ mol\% Ga}_2\text{O}_3$), les liaisons Ga-O-Ga commencent à se former, signalant la fin de la région de formation de verre. Ces régimes structuraux distincts sont corrélés à l'évolution des propriétés thermiques et optiques du verre. L'évolution des températures de

transition vitreuse suit particulièrement cette évolution avec une forte variation de la T_g dans le domaine entre 15% et 22% d'oxyde de gallium introduit pour lequel le gallium modifie les chaînes phosphates en y occupant un site tétraédrique. Une corrélation étroite entre la structure du verre et la réponse optique non-linéaire d'ordre trois a également pu être établie. L'apparition de tétraèdres de gallium (entre 15% et 22% d'oxyde de gallium) est clairement corrélée à l'augmentation de la génération de troisième harmonique.

Au sein de ce système $(1-x) \text{NaPO}_3\text{-}x\text{Ga}_2\text{O}_3$, l'inscription par laser femtoseconde s'est révélée efficace, en adaptant le régime du laser, pour la formation de guides d'ondes ainsi que pour la formation de nano-réseaux. Dans le verre de composition $80\text{NaPO}_3\text{-}20 \text{Ga}_2\text{O}_3$, une variation positive de l'indice de réfraction $\Delta n = 0.6 \cdot 10^{-4}$ est observée. Pour des fluences élevées, l'introduction d'ions argent permet de mieux contrôler la formation des nano-structures induites en abaissant le seuil d'énergie nécessaire à la formation de nano-réseaux.

Le cinquième chapitre s'attache à explorer le domaine de composition $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$ dans l'objectif de déterminer des compositions adaptées à la fabrication de fibres optiques. L'application de plans d'expériences permet de définir les compositions optimales dans ce système quaternaire en limitant le nombre d'expériences. Les résultats obtenus permettent de montrer que les compositions de germanogallates permettent pour un taux en oxyde modificateur aux alentours de 25 à 30%, l'introduction d'une grande quantité d'oxyde de gallium relativement à l'oxyde de germanium. Une transmission étendue dans le proche infrarouge de ces verres est obtenue avec une longueur d'onde de coupure proche de $6 \mu\text{m}$. L'indice de réfraction à 532 nm possède également une valeur élevée jusqu'à 1.75. La stabilité vis-à-vis de la cristallisation ($\Delta T = T_x - T_g$) s'avère suffisamment importante (autour de 145°C) pour pouvoir procéder au fibrage des systèmes vitreux de germanogallates. La composition $\text{Ga}_{50}\text{Ge}_{25}\text{Na}_7\text{Ba}_{18}$ a été définie comme optimale dans le système $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-BaO}$ par l'analyse de la réponse déduite du plan de mélanges.

A l'issue du plan d'expériences, les compositions sélectionnées ont permis de fabriquer des préformes de verre adaptées à la technique de tirage de fibre de verres. La composition $\text{Ga}_{42}\text{Ge}_{28}\text{Na}_{13}\text{Ba}_{17}$ a permis le fibrage de plusieurs mètres de fibres mono-indice sur plusieurs mètres. Un problème de cristallisation de surface a cependant été observé pour des temps de fibrage supérieurs à 20 minutes.

Ce travail permet donc de mettre en valeur le potentiel de verres contenant une forte concentration en oxyde de gallium. Cet oxyde permet d'obtenir des matériaux de très bonne qualité optique pour l'optique intégré et également pour l'optique fibré. Dans le cas des verres germano

gallate, les premiers essais de fibrage sont très satisfaisants et autorisent d'être très optimistes sur la poursuite de ce type de travail.

Perspectives

Suite à ces études, plusieurs possibilités futures peuvent être considérer. Des recherches plus poussées sur la photo-structuration via laser femto-seconde peuvent être envisagées, en particulier sur l'introduction de l'argent dans les matrices vitreuses étudiées. D'autres recherches telles que l'étude de l'introduction d'ions terre-rare dans les matrices vitreuses ou l'obtention de propriétés optiques non-linéaires autres que celles étudiées ici peuvent être envisagées, comme la génération de seconde harmonique par inscription laser qui a été récemment démontré par le groupe. La combinaison d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre trois plus élevée permettrait en effet d'accroître l'efficacité non-linéaire d'ordre deux par EFISHG (Electric Field Induced Second Harmonic Generation). Cette approche combinée à l'inscription de guide d'onde ouvre la voie à l'impression de dispositifs électro-optiques intégrés.

Le fibrage de composition germanogallate ayant été démontré, la détermination des phases cristallines apparaissant pour des temps de fibrage long devrait permettre de s'affranchir du problème de cristallisation de surface. La thèse a également permis de montrer que l'utilisation d'un double creuset peut-être envisagée, puisqu'il est possible d'obtenir des fibres de qualité surfacique satisfaisante à partir de la composition vitreuse déjà fondue. Un effort de purification devra également être mené pour réduire la quantité de groupements hydroxyles par des synthèses en atmosphère sèche.

Ces résultats obtenus et à venir ouvre la voie à l'utilisation de fibre d'oxydes avec une transparence étendue dans le proche infrarouge qui permettront de tirer profit de la transparence et de non linéarité optique. Ces matériaux seraient alors d'excellents candidats pour les applications en optique fibrée dans le proche et le moyen infrarouge et pourraient largement concurrencer les fibres de verres fluorés ou chalcogénures dans la gamme de fréquence de 0,4 μm à 5 μm .